

# Elektrochemische und strukturelle Untersuchungen von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ als Hochvoltkathodenmaterial in Lithiumionenbatterien

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades des  
Doktor-Ingenieures (Dr.-Ing.)

vorgelegt an der  
Technischen Universität Dresden,  
Fakultät für Maschinenwesen,  
Institut für Werkstoffwissenschaft

**Dipl.-Ing. (FH) Markus Herklotz**

geboren am 01.11.1983 in Marienberg

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Jürgen Eckert  
Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Helmut Ehrenberg

Tag der Einreichung: 02.10.2013

Tag der Verteidigung: 20.12.2013



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>V</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>VII</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>X</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>XIII</b>
<b>I Einleitung und Grundlagen</b>	<b>1</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1 Elektrochemische Grundlagen . . . . .	7
2.1.1 Prinzip und Elektrodenmaterialien einer Lithiumionenbatterie . . . . .	7
2.1.2 Grundlegende elektrochemische Gesetze und Größen . . . . .	9
2.1.3 Elektrochemische Methoden . . . . .	12
2.2 Strukturmodellverfeinerung . . . . .	14
2.2.1 Lage und Intensität von Bragg-Reflexen . . . . .	14
2.2.2 Rietveld-Methode . . . . .	16
2.2.3 Profilfunktion . . . . .	17
2.2.4 Fehlerbetrachtung . . . . .	19
2.2.5 Beschränkung verfeinerter Parameter . . . . .	21
<b>II Untersuchte Materialien und experimentelle Aufbauten</b>	<b>23</b>
<b>3 Die monokline Struktur und Eigenschaften von <math>\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3</math></b>	<b>25</b>
<b>4 Charakterisierungsmethoden und experimentelle Aufbauten</b>	<b>31</b>
4.1 Elektrochemie . . . . .	31
4.2 Photoelektronenspektroskopie . . . . .	32
4.3 Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	33

<b>III</b>	<b>Evaluierung eines neuen <i>in situ</i>-Diffraktionsmessplatzes</b>	<b>37</b>
<b>5</b>	<b>Strahlquellen zur <i>in situ</i>-Charakterisierung von Batteriematerialien</b>	<b>39</b>
5.1	Vom Labordiffraktometer zum Synchrotron . . . . .	39
5.2	Messplätze am DESY Hamburg . . . . .	43
<b>6</b>	<b>Aufbau des <i>in situ</i>-Messplatzes an der Beamline P02.1</b>	<b>45</b>
6.1	Diffraktometer und Zellhalter . . . . .	45
6.2	Entwicklung einer neuen <i>in situ</i> -Messzelle . . . . .	47
6.3	Programme zum Auswerten von 2D-Diffraktogrammen . . . . .	49
<b>7</b>	<b>Leistungsfähigkeit des <i>in situ</i>-Messplatzes an der Beamline P02.1</b>	<b>53</b>
7.1	Elektrochemische Funktionalität des neuen Zelldesigns . . . . .	53
7.2	<i>In situ</i> -Synchrotron-Pulver-Diffraktion mit dem neuen Messaufbau . . . . .	54
7.3	Beiträge zum Untergrund . . . . .	59
7.4	Zeitauflösung und Diffraktogrammqualität . . . . .	62
7.5	Detektierbarer $q$ - bzw. $2\theta$ -Bereich . . . . .	64
7.6	Instrumentelle Auflösung . . . . .	70
<b>IV</b>	<b>Untersuchungen am System <math>\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3</math></b>	<b>77</b>
<b>8</b>	<b>Elektrochemisches Verhalten von <math>\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3</math></b>	<b>79</b>
8.1	Einfluss der Ladeschlussspannung und des Lithiumumsatzes . . . . .	79
8.2	Einfluss des Lade- bzw. Entladestroms . . . . .	84
8.3	Einfluss der Temperatur . . . . .	86
<b>9</b>	<b>Photoelektronenspektroskopische Charakterisierung der Chrom-Valenzzustände</b>	<b>91</b>
9.1	Spektren des Ausgangszustands und Energiekalibrierung . . . . .	92
9.2	Charakterisierung der oxidierten Zustände . . . . .	94
<b>10</b>	<b>Rasterelektronenmikroskopische Morphologieuntersuchungen</b>	<b>99</b>
10.1	REM-Aufnahmen des Ausgangszustands . . . . .	99
10.2	REM-Aufnahmen des oxidierten Zustands . . . . .	99
10.3	Diskussion zur kritischen Kristallitgröße . . . . .	100
<b>11</b>	<b><i>In situ</i>-Strukturuntersuchung</b>	<b>105</b>
11.1	Elektrochemisches Verhalten in der <i>in situ</i> -Zelle . . . . .	105
11.2	Strukturmodell des Ausgangszustands . . . . .	106
11.3	Strukturmodellauswahl für die oxidierten Zustände . . . . .	108
11.4	Entwicklung der Gitterparameter . . . . .	116
11.5	Entwicklung der Atomkoordinaten und Besetzungszahlen . . . . .	119



11.6 Mikrostrukturausbildung und Gleitebenen . . . . .	125
<b>V Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>131</b>
<b>A Anhang</b>	<b>139</b>
A.1 Zusatzprogramme zur Weiterverarbeitung der 1D-Diffraktogramme . . . . .	139
A.2 Einkristalldaten zum $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Ausgangszustand . . . . .	141
A.3 Strukturinformationen zum $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Ausgangszustand basierend auf den Synchrotron-Pulverdaten . . . . .	144
A.4 Fehlerabschätzung der ermittelten interatomaren Abstände . . . . .	147
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>XIV</b>
<b>Publikationsliste</b>	<b>XXV</b>
<b>Danksagung</b>	<b>XXVII</b>



# Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AFM	Rasterkraftmikroskop
B2	Messplatz am Deutschen Elektronen Synchrotron in Hamburg
CV	Zyklische Voltametrie
DESY	Deutsches Elektronen Synchrotron in Hamburg
DMC	Dimethylcarbonat – organisches Lösungsmittel
DORIS	Doppel-Ring-Speicher – Speicherring am Deutschen Elektronen Synchrotron Hamburg
EIS	Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie
FE	Formeleinheit – meistens verwendet bei ‘Lithium je Formeleinheit’
FTIR	Fourier-Transformierte-Infrarot-Spektroskopie
GCPL	Methode in dem Programm EC-Lab: Galvanostatisches Zyklieren mit Potentiallimitierung
HELION	BMBF-Projekt ‘Hochenergie-Lithium-Ionen-Batterien für die Zukunft’
Inlens	Sekundärelektronendetektor im Rasterelektronenmikroskop, welcher sich innerhalb der Objektivlinse befindet
NCA	Kathodenmaterial – $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}$
NMC	Kathodenmaterial – $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$
NMR	Kernspinresonanz-Spektroskopie
P02.1	neuer Messplatz am Deutschen Elektronen Synchrotron in Hamburg
PCGA	Methode in dem Programm EC-Lab zur Realisierung einer potentiostatischen Titration
PETRA	Positron-Elektron-Tandem-Ring-Anlage – Speicherring am Deutschen Elektronen Synchrotron Hamburg
REM	Rasterelektronenmikroskop
SE	Sekundärelektronen
TCHZ	Thompson-Cox-Hasting-Pseudo-Voigt Funktion als mögliche Profilkfunktion
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
XAS	Röntgen-Absorptions-Spektroskopie
XPS	Photoelektronenspektroskopie
ZT	Zimmertemperatur



# Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
$\beta$	°	Gitterparameter
$\beta_{G,i}$	°	integrale Halbwertsbreite der Gaußfunktion
$\beta_{L,i}$	°	integrale Halbwertsbreite der Lorentzfunktion
$\Delta q_{Inst}$	$\text{\AA}^{-1}$	Auflösungsfunktion umgerechnet in den reziproken Raum
$\Delta x$	Mol	deinterkaliertes bzw. interkaliertes Lithium pro Formeleinheit
$\epsilon$	-, in Fullprof in %%	Gitterverzerrung als Mikrostruktureffekt
$\eta_{Ah}$	%	Coulomb-Effizienz
$\eta_{Wh}$	%	Energieeffizienz
$\kappa$	$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	Leitfähigkeit
$\lambda$	$\text{\AA}$	Wellenlänge
$\mu$	$\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Ladungsträgerbeweglichkeit
$\Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$	-	Profilfunktion
$\theta$	°, rad	Braggwinkel
$A_\Phi$	-	Integral der Profilfunktion
$A$	-	Absorption
$a$	$\text{\AA}$	Gitterparameter
$b$	$\text{\AA}$	Gitterparameter
$c$	$\text{\AA}$	Gitterparameter
$D$	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	Diffusionskonstante
$d$	m, mm	Detektorabstand
$d_{ap}$	$\mu\text{m}$	Durchmesser der Blendenöffnung am Rasterelektronenmikroskop
$d_{hkl}$	$\text{\AA}$	Netzebenenabstand
$e$	As	Elementarladung $1,602177 \cdot 10^{-19}$ As
$E_B$	eV	Beschleunigungsenergie der Primärelektronen am Rasterelektronenmikroskop
$E_{ce}$	V	Potential der Gegenelektrode
$E_{Ox}$	V	Oxidationspotential

$E_{Red}$	V	Reduktionspotential
$E_s$	mWh/g	spezifische Energie, Energiedichte
$E_{we}$	V	Potential der Arbeitselektrode
$H_G$	°	Halbwertsbreite der Gaußfunktion
$H_{Inst}$	°	messinstrumentbedingte Halbwertsbreite
$H_L$	°	Halbwertsbreite der Lorentzfunktion
$hkl$	-	Millersche Indizes
$I$	a.u.	Intensität im Diffraktogramm mit beliebiger Einheit
$I_c$	-	berechnete Intensität an einer bestimmten Stelle im Diffraktogramm
$I_m$	-	gemessene Intensität im Diffraktogramm
$I_{max}$	-	höchste gemessene Intensität im Diffraktogramm
$I_N$	-	normierte Intensität im Diffraktogramm = $I_m/I_{max}$
$I_s$	mA/g, $\mu$ A/g	spezifischer Strom
$I_U$	-	Intensität des Untergrunds im Diffraktogramm
$K$	-	Scherrer-Konstante
$k$	$J \cdot K^{-1}$	Boltzmann-Konstante $1,380658 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$
$N_V$	$m^{-3}$	Ladungsträgerdichte
$E_s$	mW/g	spezifische Leistung, Leistungsdichte
$q$	$\text{\AA}^{-1}$	Betrag des Beugungsvektors
$Q_{s,Ox}$	mAh/g	spezifische oxidative Ladungsmenge
$Q_{s,Red}$	mAh/g	spezifische reduktive Ladungsmenge
$R$	-	Residuum in einer Rietveld-Strukturmodellverfeinerung
$r$	Pixel	Radius des Kreissegments bei der Integration eines 2D-Diffraktogramms
$R_B$	-	phasenspezifischer Güteparameter in einer Rietveld-Strukturmodellverfeinerung
$s$	-	Skalenfaktor im Strukturmodell
$SBR$	-	Signal- zu Untergrundverhältnis
$s^*$	mm	Abstand des Beugungszentrums zur am weitesten entfernten Detektorecke
$s_x$	Pixel	horizontaler Abstand des Beugungszentrums zum am weitesten entfernten Detektorrand
$s_y$	Pixel	vertikaler Abstand des Beugungszentrums zum am weitesten entfernten Detektorrand
$T$	K	Temperatur
$U$	°	verfeinerbarer Parameter gaußförmiger Anteile der Profildfunktion
$U_{max}$	V	Ladeschlussspannung

$V$	°	verfeinerbarer Parameter gaußförmiger Anteile der Profilkfunktion
$W$	°	verfeinerbarer Parameter gaußförmiger Anteile der Profilkfunktion
$wd$	mm	Arbeitsabstand = Abstand im Rasterelektronenmikroskop zwischen Polschuh und Probenoberfläche
$X$	°	verfeinerbarer Parameter lorentzförmiger Anteile der Profilkfunktion
$Y$	°	verfeinerbarer Parameter lorentzförmiger Anteile der Profilkfunktion

# Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1:	Prinzip der <i>in situ</i> -Batteriecharakterisierung . . . . .	4
Abb. 2.1:	Funktionsprinzip der Lithiuminterkalation . . . . .	8
Abb. 2.2:	Lage des Oxidations- bzw. Reduktionspotentials in Abhängigkeit des Lade- bzw. Entladestroms . . . . .	11
Abb. 2.3:	Ausgewählte elektrochemische Charakterisierungsmethoden . . . . .	14
Abb. 2.4:	Veranschaulichung von Profilkfunktionen verschiedener Halbwertsbreite	20
Abb. 2.5:	Definition einer <i>Rigid Body</i> -Gruppe . . . . .	22
Abb. 3.1:	Veranschaulichung der monoklinen $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Struktur . . . . .	28
Abb. 4.1:	Aufbau einer elektrochemischen Halbzelle in Zweielektrodenanordnung	32
Abb. 4.2:	XPS-System PHI 5600 CI (Physical Eletronics) . . . . .	33
Abb. 4.3:	Rasterelektronenmikroskop Gemini 1530 (Zeiss) . . . . .	35
Abb. 5.1:	<i>In situ</i> -Aufbau an einem STOE STADI P Labordiffraktometer . . .	40
Abb. 6.1:	<i>In situ</i> Messplatz an der P02.1, PETRA III in Hamburg in Seiten- ansicht . . . . .	46
Abb. 6.2:	<i>Insitu</i> -Messplatz an P02.1, PETRA III in Hamburg in Strahlrichtung	47
Abb. 6.3:	Fotografien des bisher genutzten und des neues <i>in situ</i> -Zelldesigns .	48
Abb. 6.4:	Schema des neuen <i>in situ</i> -Zelldesigns . . . . .	49
Abb. 6.5:	<i>FIT2D</i> -Programmoberfläche und Pixelfehler . . . . .	50
Abb. 6.6:	Programm zur Erzeugung eines <i>FIT2D</i> -Makros. . . . .	51
Abb. 6.7:	Programm zur Erzeugung einer Matrix aus allen .dat-Dateien. . . .	52
Abb. 7.1:	Elektrochemisches Verhalten des $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposits in der neuen <i>in situ</i> -Zelle. . . . .	54
Abb. 7.2:	Diffraktogramme des $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposits in der bisherigen und in der neuen <i>in situ</i> -Zelle . . . . .	55
Abb. 7.3:	2D-Diffraktogramme aller beteiligten <i>in situ</i> -Zell-Komponenten nach einer Einzelmessung . . . . .	58
Abb. 7.4:	1D-Diffraktogramme einer vollständig montierten <i>in situ</i> -Zelle – ge- messen an beiden Messplätzen. . . . .	59
Abb. 7.5:	Diffraktogramme zum Abschätzen der Untergrundanteile . . . . .	60
Abb. 7.6:	1D-Diffraktogramme nach Voll- und Kuchenintegration . . . . .	61
Abb. 7.7:	2D-Diffraktogramme einer <i>in situ</i> -Zelle mit $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposit bei verschiedenen Belichtungszeiten . . . . .	63



Abb. 7.8:	Untergrundrauschen im 1D-Diffraktogramm in Abhängigkeit von der Belichtungszeit . . . . .	64
Abb. 7.9:	Schema zur Darstellung der Integrationsbereiche und Geometrieparameter eines 2D-Detektors . . . . .	67
Abb. 7.10:	Diagramme mit den maximal messbaren $2\theta$ - bzw. $q$ -Bereichen an der Beamline P02.1 mit dem Perkin Elmer 16 Zoll 2D-Detektor . . .	69
Abb. 7.11:	Verfeinerung des $\text{LaB}_6$ -111-Braggreflexes zur Verifizierung der Profilfunktion . . . . .	72
Abb. 7.12:	Auflösungsfunktion der P02.1 für verschiedene Abstände des Perkin Elmer 16 Zoll 2D-Detektors . . . . .	75
Abb. 8.1:	Galvanostatisches Zyklieren des $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposits bis 5,5 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}$ . . . . .	80
Abb. 8.2:	Galvanostatisches Zyklieren des $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposits bis 5,2 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}$ . . . . .	84
Abb. 8.3:	Coulomb-Effizienz $\eta_{Ah}$ in Abhängigkeit des umgesetzten Lithiums/FE. C-Rate: C/10. Unterschiedliche Ladeschlussspannungen entsprechend Kapitel 8.1 . . . . .	85
Abb. 8.4:	Oxidative und reduktive Ladungsmenge und Coulomb-Effizienz in Abhängigkeit von der Zyklenzahl . . . . .	87
Abb. 8.5:	Elektrochemisches Verhalten des $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposits bei verschiedenen Temperaturen . . . . .	89
Abb. 9.1:	Intensitätsnormierte XPS-Spektren nach verschiedener Probenpräparation und Energiekalibrierung . . . . .	93
Abb. 9.2:	Intensitätsnormierte XPS-Spektren nach dem elektrochemischen Zyklieren des $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposits . . . . .	95
Abb. 10.1:	REM SE-Aufnahmen des unzyklierten $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ . . . . .	100
Abb. 10.2:	REM SE-Aufnahmen des elektrochemisch oxidierten $\text{Li}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposits . . . . .	101
Abb. 10.3:	REM SE-Aufnahmen des gemahlenen $\text{Li}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Pulvers . . . . .	103
Abb. 11.1:	Elektrochemisches Verhalten des $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposits während des <i>in situ</i> -Experiments . . . . .	106
Abb. 11.2:	2D- und 1D-Diffraktogramm des reinen $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Pulvers und dazugehörige Rietveld-Verfeinerung . . . . .	107
Abb. 11.3:	2D- und 1D-Diffraktogramm der vollständig montierten unzyklierten <i>in situ</i> Zelle mit $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposit und die dazugehörige Rietveld-Verfeinerung . . . . .	108
Abb. 11.4:	Vergleich der 1D-Diffraktogramme des Ausgangszustands und der geladenen Zustände . . . . .	110
Abb. 11.5:	Wasserfalldiagramm mit allen während des <i>in situ</i> -Experiments aufgenommenen Diffraktogrammen . . . . .	111

Abb. 11.6:	$R_B$ -Verläufe der zwölf Strukturmodelle . . . . .	115
Abb. 11.7:	Relative Änderung der Gitterparameter während des Zyklierens von $\text{Li}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ . . . . .	117
Abb. 11.8:	Ausschnitte aus der Elementarzelle zur Veranschaulichung der Atom- positionsentwicklung . . . . .	120
Abb. 11.9:	Entwicklung der Chrom- und Phosphor-Sauerstoffabstände . . . . .	124
Abb. 11.10:	Entwicklung der Phosphor-Besetzungszahlen . . . . .	125
Abb. 11.11:	Mikrostrukturverfeinerung anhand des Plättchenmodells . . . . .	128
Abb. 11.12:	Lage einer möglichen Gleitebene . . . . .	129

# Tabellenverzeichnis

Tab. 3.1:	Ausgewählte Strukturparameter des $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ , $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$ . . .	26
Tab. 3.2:	Durchschnittliche Redoxpotentiale verschiedener Übergangsmetalle in Phosphatmatrix . . . . .	30
Tab. 7.1:	Quantitative Abschätzung des Signal- zu Untergrundverhältnisses. .	56
Tab. 7.2:	Abschätzung der Untergrundanteile. . . . .	60
Tab. 7.3:	Maximal messbare $2\theta$ -Werte an der Beamline P02.1 mit dem Perkin Elmer 16 Zoll 2D-Detektor . . . . .	70
Tab. 7.4:	Maximal messbare $q$ -Werte an der P02.1 mit dem Perkin Elmer 16 Zoll 2D-Detektor . . . . .	70
Tab. 7.5:	Auflösungsfunktion und verfeinerbare Mikrostrukturparameter an der P02.1 mit Perkin Elmer 16 Zoll 2D-Detektor . . . . .	74
Tab. 8.1:	Elektrochemisches Verhalten des $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposits bei ver- schiedenen Ladeschlussspannungen . . . . .	83
Tab. 8.2:	Elektrochemisches Verhalten des $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposits bei ver- schiedenen Temperaturen . . . . .	88
Tab. 11.1:	Gitter- und Mikrostrukturparameter des $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Ausgangs- zustands . . . . .	107
Tab. 11.2:	Strukturinformationen der nichtkativen Komponenten bzw. der Li- thiumanode . . . . .	108
Tab. 11.3:	Übersicht und Bezeichnung angewandter Strukturmodelle . . . . .	114
Tab. 11.4:	Ausgewählte relative Änderungen der Gitterparameter während des Zyklierens von $\text{Li}_{3-x}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ . . . . .	118
Tab. 11.5:	Kontraktion des Einheitszellvolumens verschiedener Kathodenmate- rialien . . . . .	118
Tab. 11.6:	Ausgewählte $\chi^2$ -Werte nach Berücksichtigung anisotroper Mikrostruk- tureffekte . . . . .	129



## Teil I

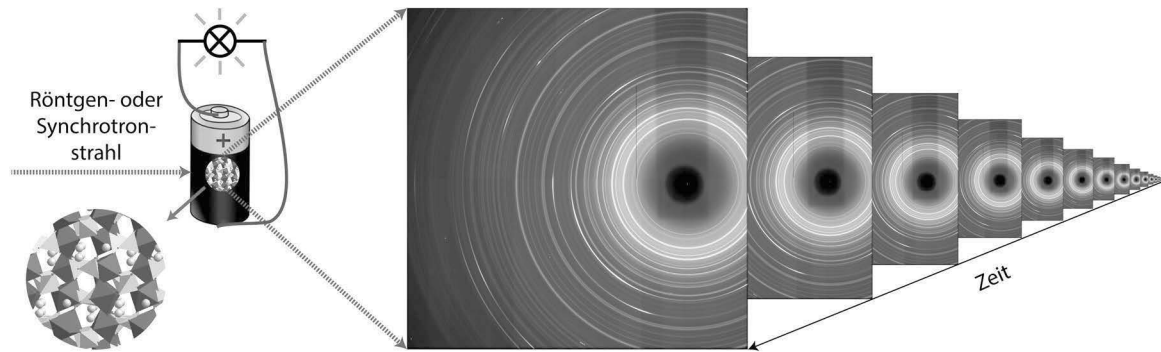
# Einleitung und Grundlagen



# 1 Einleitung

Die im Mai 2010 von der deutschen Bundesregierung abgegebene Erklärung zur Elektromobilität im Verkehrswesen sieht vor, die Zahl an Elektrofahrzeugen auf Deutschlands Straßen bis 2020 auf eine Millionen zu erhöhen [1]. Dieses Vorhaben wurde im Energiepaket der Bundesregierung vom Juni 2011 bestätigt [2]. Zur Umsetzung dieser Ziele wurde bereits 2007 die Innovationsallianz „Lithium Ionen Batterie LIB2015“ gegründet. Sie stellt einen Verbund aus zahlreichen Industrievertretern, wie BASF, BOSCH oder VW und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung dar. Im Rahmen dieser Allianz wurde das „HE-Lion“-Projekt beschlossen, welches die Entwicklung neuartiger Li-Akkumulatoren mit einer spezifischen Energie von mehr als 300 Wh/kg förderte. Hochspannungs-Kathodenmaterialien der sogenannten dritten Generation sollten herkömmliche Systeme wie kobalthaltige Schichtoxide oder olivinartige Lithiumeisenphosphate ablösen [3]. In Vorbereitung für diese Arbeit wurden im Rahmen des HE-Lion-Projekts zahlreiche neuartige Kathodenmaterialien elektrochemisch charakterisiert. Dabei stellte sich  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  als ein besonders geeigneter Kandidat für zukünftige Hochenergiekathodenmaterialien heraus.

$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  gehört zu der Gruppe der sogenannten LISICON-Systeme mit der allgemeinen Summenformel  $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{V}, \text{Ti}, \text{Cr}$ ) und wurde bereits 1983 von der Arbeitsgruppe um d’Yvoire strukturell beschrieben [4]. Der Begriff LISICON (engl. *Lithium Super Ionic Conductor*) steht für eine ausgeprägte Lithiumionenbeweglichkeit, welche höher liegt als bei den etablierten Systemen und wodurch hohe Entladeströme und somit hohe spezifische Leistungen zu erwarten sind. Das Oxidations- und Reduktionsvermögen des Übergangsmetalls ist die Voraussetzung für die Funktionalität einer Interkalationsbatterie. Höhere Redoxpotentiale führen zu einer höheren Zellspannung und somit zu einer verbesserten Energiedichte. Im Gegensatz zu den Eisen-, Vanadium- oder Titan-LISICON-Materialien mit Redoxpotentialen von maximal 3,8 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  sind bisher keine Arbeiten bekannt, in welchen eine Aktivität des  $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$ -Redoxpaars in einer phosphathaltigen strukturellen Umgebung nachgewiesen wurde. Im Jahre 2011 veröffentlichten Hautier et al. eine umfangreiche Arbeit, in welcher die Lagen der Redoxpotentiale verschiedener Übergangsmetalle in Phosphatmatrix berechnet wurden. Demnach liege das durchschnittliche  $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$ -Redoxpotential in beschriebener Umgebung bei zirka 4,9 V gegenüber  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Einhergehend mit der hohen Lithiumionenbeweglichkeit in der LISICON-Struktur kann man so von hohen spezifischen Leistungen des Chrom-LISICONs ausgehen.



**Abbildung 1.1:** Prinzip der *in situ*-Batteriecharakterisierung mittels Röntgen- oder Synchrotronstrahlung: Kontinuierliche Aufnahme von 2D-Diffraktogrammen während des Ladens- und Entladens.

Das Ein- und Auslagern von Lithium geht mit strukturellen Änderungen im Wirtsgitter einher. Sind diese irreversibel, führen sie zu einer verringerten Kapazität der Lithiumionenbatterie. Im Zuge der Elektrodenentwicklung ist daher stets auf eine Aufklärung struktureller Phänomene während des Lade- und Entladeprozesses einzugehen. Im Allgemeinen haben sich dafür die sogenannten *in situ* (lat. für „am Ort“)-Charakterisierungsmethoden durchgesetzt. Diese ermöglichen Momentaufnahmen des gesamten Batteriesystems während des Betriebs. Zur Untersuchung der einzelnen Komponenten verbleiben diese in der aktiven Batterie. Dies schließt Nebenreaktionen an der Atmosphäre, wie sie bei *ex situ*-Untersuchungen auftreten können, aus. Sie ermöglichen die Aufdeckung metastabiler Zustände, was wiederum zur Aufklärung etwaiger irreversibler Strukturänderungen beiträgt. Gemäß Amalraj und Aurbach können die zahlreichen etablierten *in situ* Methoden für Batteriematerialien wie folgt unterteilt werden [5]:

- *in situ*-Pulverdiffraktion
- *in situ*-Mikroskopie: AFM, STM, REM, TEM
- *in situ*-Spektroskopie: FTIR-, Raman-, NMR-, XAS- und Massenspektroskopie

Damit lässt sich folgende Definition ableiten: Die *in situ*-Batteriecharakterisierung dient zur Untersuchung der Oberflächenchemie, der Morphologie und der kristallinen Struktur aller beteiligten Komponenten, wobei die Batterie kontinuierlich geladen und entladen wird.

Abbildung 1.1 zeigt das Prinzip der *in situ*-Pulverdiffraktion an einer Batterie während des Entladens. Die durch Röntgenstrahlung auftretenden Beugungseffekte werden kontinuierlich durch Diffraktogramme dargestellt. Mit Hilfe der dazugehörigen sequenziell zu verfeinernden Strukturmodelle lässt sich die Atomstruktur aller beteiligten Komponenten, insbesondere die der Elektroden in Abhängigkeit vom Ladezustand beschreiben.

Ziel dieser Arbeit ist es, das LISICON  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  als Kandidat zukünftiger Hochvoltkathodenmaterialien für Lithiumionenbatterien zu untersuchen. Neben der elektrochemischen Charakterisierung soll sich auch auf die Bestimmung der Chrom-Valenzzustände, auf die Un-



---

tersuchung der Kristallitmorphologie und insbesondere auf die Strukturaufklärung mittels *in situ*-Pulverdiffraktion fokussiert werden.  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  hat eine sehr komplexe kristalline Struktur. Aus der monoklinen Symmetrie mit zahlreichen Basisatomen auf allgemeinen Lagen und aus dem großem Einheitszellvolumen resultiert eine sehr hohe Bragg-Reflexdichte mit relativ geringen Reflexintensitäten. Dies erschwert die Untersuchung mittels bisheriger *in situ*-Diffraktionsmessplätze, wie Messungen an der Beamline B2 (DORIS III, DESY Hamburg) zeigten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Messplatz P02.1 an der neuen Synchrotronstrahlungsquelle PETRA III (DESY Hamburg) für *in situ*-Batteriecharakterisierungen etabliert. Leistungsparameter, wie der verfügbare  $q$ - bzw.  $2\theta$ -Bereich oder die zeitliche und instrumentelle Auflösung, werden erörtert. Dieser universelle Messplatz ermöglicht eine eingehende *in situ*-Strukturaufklärung von nieder-symmetrischen kristallinen Materialien, wie dem  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ . Strukturelle Phänomene, welche während der elektrochemischen Oxidation des Chroms in der Phosphatmatrix auftreten, werden mittels verschiedener Modelle beschrieben. Die Ergebnisse ermöglichen eine Aussage über die prinzipielle Anwendbarkeit von  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  als Hochvoltkathodenmaterial in zukünftigen Lithiumionenbatterien.



## 2 Theoretische Grundlagen

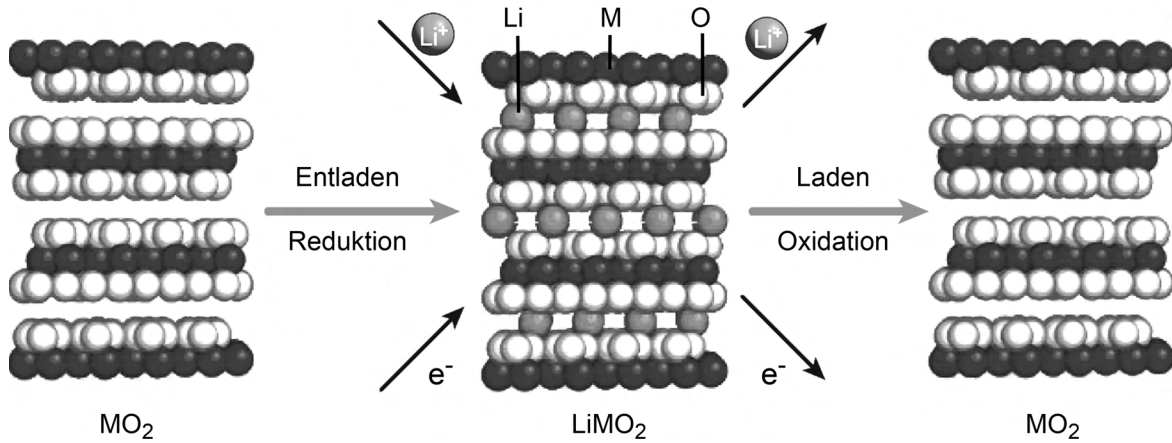
### 2.1 Elektrochemische Grundlagen

#### 2.1.1 Prinzip und Elektrodenmaterialien einer Lithiumionenbatterie

Als Batterie bezeichnet man einen Energiespeicher, in welchem chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt wird. Die dabei ablaufende Redoxreaktion findet in elektrochemischen Zellen statt. Eine Batterie besteht aus einer oder mehrerer solcher Zellen. Es ist zwischen (nicht wiederaufladbaren) Primär- und (wiederaufladbaren) Sekundärzellen zu unterscheiden. Im Allgemeinen wird die hier untersuchte lithiumionenbasierte Sekundärzelle als Lithiumionenbatterie bezeichnet. Dies ist leicht zu verwechseln mit der Lithiumbatterie – eine lithiummetallbasierte Primärzelle, welche meistens als Knopfzelle in Armbanduhren oder Computern vorzufinden ist. Wie in der Einleitung bereits erwähnt, haben lithiumionenbasierte Batterien den Vorteil hoher spezifischer Energien (Begriffs- und Größenerklärung siehe Kapitel 2.1.2). Die praktisch realisierbare spezifische Energie einer Lithiumionenbatterie liegt bei ca. 150 Wh/kg – 250 % höher als bei etablierten Nickel-Metallhydridsystemen [6].

Die beiden Elektroden einer Batterie werden als Kathode bzw. Anode bezeichnet. So ist die Anode die Elektrode, an welcher die Oxidation stattfindet. Entsprechend wird die Kathode reduziert. Bei einer Primärbatterie kann die Anode und Kathode eindeutig zugeordnet werden. Dagegen übernimmt eine Elektrode einer wiederaufladbaren Sekundärbatterie sowohl die Rolle einer Anode als auch die einer Kathode. Im Bereich der Lithiumionenbatterien werden die Elektroden, welche während der Entladung reduziert werden stets als Kathode bezeichnet, auch wenn diese während des Ladevorgangs oxidiert werden und somit laut Definition die Rolle einer Anode übernehmen. Da sich diese Elektrodenzuordnung in den meisten Referenzen der vorliegenden Arbeit wiederfindet, soll davon nicht abgewichen werden. Positive Elektroden werden stets als Kathode und negative Elektroden stets als Anode bezeichnet. Entsprechend ergeben sich die Begriffe Kathoden- und Anodenmaterial.

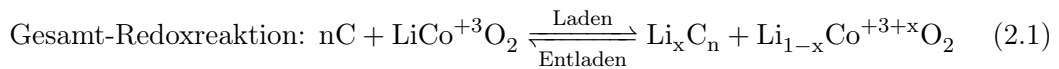
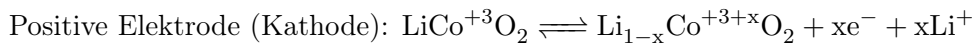
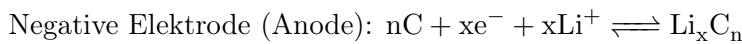
Heutige Lithiumionenbatterien beruhen auf dem Interkalationsprinzip, welches in der Abbildung 2.1 auf der nächsten Seite dargestellt ist. Durch ein von außen angelegtes Potential wird während des Ladeprozesses ein Elektron von der positiven (Kathode) zur negativen Elektrode (Anode) geleitet. Die verbleibende positive Ladung an der positiven Elektrode (Kathode) führt zu einer Anhebung des chemischen Potentials für die Lithiumionen, welche daraufhin



**Abbildung 2.1:** Prinzip der Lithiuminterkalation am Beispiel des Kathodenmaterials  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ) [9].

in den Elektrolyt wandern. Dies führt zu einem Deinterkalationsprozess von Lithium aus dem Wirtsgitter der positiven Elektrode (Kathode). Während der Entladung bzw. Reduktion wird Lithium reinterkaliert. Elektronendonator bzw. -akzeptor ist ein Übergangsmetall, welches während des Ladens und Entladens oxidiert bzw. reduziert wird. Dieses Interkalationsprinzip wurde 1972 erstmals an der schichtartigen Struktur des  $\text{TiS}_2$  nachgewiesen und in einer Sekundär-Batterie genutzt [7].

Ein großer Anteil der Lithiumionenbatterien basiert auch heute noch auf dem von Sony im Jahre 1990 kommerzialisierten  $\text{LiCoO}_2$ -System [8], in welchem Lithiumcobaltoxid als Kathode und Kohlenstoff als Anode genutzt wird (Gleichung 2.1).



Bei dem Material  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  ist die Menge an deinterkalierbarem Lithium auf  $x = 0,55$  begrenzt. Höhere Lithiumumsätze bzw. Überladungen führen zu Ermüdungsreaktionen im  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  aufgrund irreversibler Sauerstoffumordnung [10]. Im Extremfall können diese sogar zu stark exothermen Reaktionen bis zum Verbrennen der Batterie führen (engl. *thermal runaway*). Zur Stabilisierung der Struktur wird in gegenwärtigen Lithiumionenbatterien Kobalt partiell durch andere Übergangsmetalle, wie Nickel und Mangan oder durch Aluminium ersetzt. Gängige Verbindungen sind unter der Abkürzung NMC ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ) oder NCA ( $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ ) bekannt. Durch die Beimengung von Nickel kann das Deinterkalationsvermögen stark erhöht werden, womit die NCA-Materialien die höchste Kapazität unter den Schichtoxiden aufweisen. Allerdings hat dieses System im deinterkalierten

Zustand eine geringere thermische Stabilität ( $T_{max} = 200\text{ °C}$ ) im Vergleich zu den NMC-Kathoden ( $T_{max} = 350\text{ °C}$ ) [11]. Wie im nächsten Abschnitt genauer erläutert wird, ist die Lage des Redoxpotentials und der Entladestrom entscheidend für die elektrische Leistung einer Lithiumionenbatterie. Dahingehend wurden Hochvoltkathodenmaterialien wie der Spinnell  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  entwickelt, welche in Bereichen bis 5 V und höher vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  zyklisiert werden [12, 13]. Dagegen ist die Zyklenstabilität (reduktive Ladungsmenge  $Q_{s,red}$ , in Abhängigkeit von der Zyklenzahl) aufgrund einer kathodenseitigen Grenzschichtbildung zum Elektrolyt vergleichsweise gering [14, 15]. Als besonders sicheres Kathodenmaterial ist das  $\text{LiFePO}_4$  bekannt, aus welchem bis zu ein Lithium je Formeleinheit reversibel deinkterkaliert werden kann. Alle gängigen Kathodenmaterialien haben eine geringe elektronische Leitfähigkeit und müssen daher mit nichtaktiven Komponenten wie Leitruß vermischt werden, was die spezifische Energie des Komposits stark herabsetzt. Unter dem Begriff „Komposit“ ist in dem Forschungsgebiet der Lithiumionenbatterien eine Mischung aus Aktivmaterial und weiteren funktionalisierenden Komponenten wie Leitruß oder Binder zu verstehen. Auf die Kompositherstellung wird im Kapitel 4.1 ab Seite 31 eingegangen.

Die Elektrolyten der meisten Lithiumionenbatterien beinhalten  $\text{LiPF}_6$  als Leitsalz. Die obere Potentialgrenze geben beispielsweise Hautier et al. mit 4,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  an [16]. Höhere Potentiale würden zu einer oxidativen Zersetzung des Leitsalzes führen. Allerdings liegt diese Grenze unterhalb der Ladepotentiale der zuletzt erwähnten Kathodenmaterialien. Dahingehend sei erwähnt, dass die Zersetzung des Elektrolyten von den verwendeten Elektrodenmaterialien abhängt. Beispielsweise wird in der Arbeit von Edström et al. nicht von einer Elektrolytzersetzung, sondern von der bereits angesprochenen materialabhängigen Grenzschicht zwischen Elektrolyt und Kathode berichtet [15]. Jene Arbeitsgruppe bezeichneten diese Schicht als SPI (solid permeable interface), da durch sie Übergangsmetallionen hindurch diffundieren können, wie z.B. Manganionen beim Zyklieren des  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Eine derartige Grenzschicht entsteht üblicherweise auf der Anodenseite und wird u.a. von Aurbach et al. beschrieben [17]. Anodenseitig wird sie als SEI (Solid Electrolyte Interface) bezeichnet. Die SEI hemmt die Kinetik und verringert die Zyklenstabilität. Allerdings schützt sie den Elektrolyt vor einer anodenseitigen Zersetzung. Der SPI werden ähnliche Eigenschaften wie der SEI zugeschrieben. Vermutlich wirkt sie sich ebenfalls negativ auf die Kinetik und Zyklenstabilität aus. Jedoch scheint sie den Elektrolyt auch vor einer oxidativen Zersetzung bei höheren Potentialen zu schützen. Die von der Arbeitsgruppe um Hautier angegebene Grenze von 4,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  kann somit nicht pauschal auf alle Kathodensysteme angewandt werden.

### 2.1.2 Grundlegende elektrochemische Gesetze und Größen

Zur Beurteilung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit neuer Elektrodenmaterialien werden in der Literatur die gravimetrischen Größen „spezifische Leistung“ und „spezifische Ener-

gie“ genutzt [6]. Als Bezugsgröße dient die Masse des Aktivmaterials. Werden dagegen volumetrische Größen berechnet, spricht man von „Leistungsdichten“ bzw. „Energiedichten“. Zusätzliche Komponenten wie inaktive Materialien, Stromableiter, Gehäuse, etc. werden beim direkten Vergleich neuer Materialien zunächst nicht berücksichtigt („theoretische“ Werte) – sind aber im fortgeschrittenen Verlauf der Elektrodenentwicklung einzubeziehen („praktische“ Werte). Für die spezifische Leistung bzw. Energie eines Kathodenmaterials gilt:

$$P_s = I_s \cdot E_{red} \quad (2.2)$$

$$E_s = Q_s \cdot E_{red}, \quad (2.3)$$

wobei sich die spezifische Ladungsmenge  $Q_s$  [mAh/g] aus dem Faradayschen Gesetz herleitet. Mit der Faradaykonstante  $F = 96485,3$  As/mol gilt für die Lithiumionenbatterie:

$$Q_s = \frac{F}{M} \cdot \frac{[1h]}{[3,6s]}. \quad (2.4)$$

Ein wichtiges Gütekriterium eines Energiespeichers ist dessen Energieeffizienz  $\eta_{Wh}$ . Diese ergibt sich aus dem Quotient der eingesetzten Energie während des Ladevorgangs und der zurückgewonnenen Energie während des Entladevorgangs. Im Falle einer Kathode entspricht dies dem Quotient aus Energiedichte während der Oxidation und Reduktion:

$$\eta_{Wh} = \frac{Q_{s,Ox}}{Q_{s,Red}} \cdot \frac{E_{Ox}}{E_{Red}} \quad (2.5)$$

$$\eta_{Ah} = \frac{Q_{s,Ox}}{Q_{s,Red}} \quad (2.6)$$

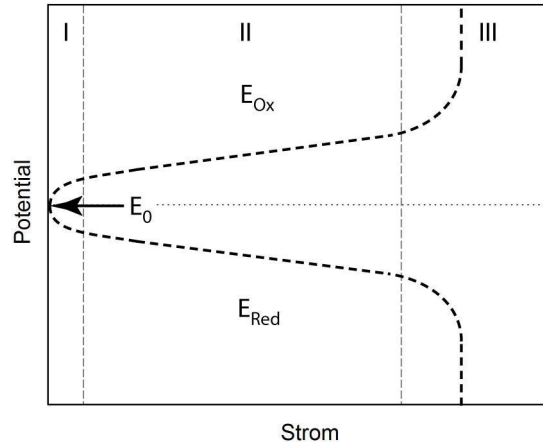
$$\eta_{Wh} = \eta_{Ah} \cdot \frac{E_{Ox}}{E_{Red}} \quad (2.7)$$

Eine weitere wichtige Größe ist die Coulomb-Effizienz  $\eta_{Ah}$ . Ist diese kleiner eins, kann von irreversiblen Nebenreaktionen ausgegangen werden. Dabei sind mögliche Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten oder strukturelle Ermüdungsprozesse in Betracht zu ziehen.

Beim galvanostatischen Zyklieren ist das Oxidationspotential immer höher und das Reduktionspotential immer niedriger als das Gleichgewichtspotential  $E_0$  der entsprechenden Redoxreaktion. Dies ist auf die verschiedenen Überspannungseffekte zurückzuführen. Im Wesentlichen unterscheidet man stromabhängig zwischen drei Effekten (geordnet von geringen nach hohen Strömen), deren qualitative Potentialverläufe in der Abbildung 2.2 auf der nächsten Seite dargestellt sind.

- Durchtrittsüberspannung
- Ohmsche Überspannung
- Diffusions- oder Konzentrationsüberspannung

Ergänzend seien noch die Reaktions- und die Kristallisationsüberspannung genannt, welche in der Lithiumionenbatterie eine untergeordnete Rolle spielen. Die Durchtrittsüberspannung



**Abbildung 2.2:** Lage des Oxidations- bzw. Reduktionspotentials in Abhängigkeit des Lade- bzw. Entladestroms. Gekennzeichnet sind die Bereiche wirksamer Überspannungseffekte und die daraus resultierenden Verläufe der Potentiale: I) Durchtritts-Überspannung; II) Ohmsche Überspannung; III) Diffusions- oder Konzentrationsüberspannung.

(Bereich I in Abbildung 2.2) wird durch die Aktivierung des Ladungstransports durch die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt verursacht. So bedarf der Austritt des Lithiumions aus dem Festkörper bzw. das „Abstreifen“ der Solvathülle eine bestimmte Aktivierungsenergie, welche wiederum durch ein erhöhtes Potential aufgebracht wird. Dieser Effekt kann mit der Butler-Volmer-bzw. der Tafel-Gleichung und dem sogenannten Durchtrittskoeffizienten  $\alpha$  beschrieben werden [18]. In der Abbildung 2.2 wird von vollständig reversiblen Redoxreaktionen ausgegangen, womit die Kurven der oxidativen und reduktiven Durchtrittsüberspannung achsensymmetrisch zu  $E_0$  sind. Ohmsche Überspannungseffekte (Bereich II) sind mit der elektronischen bzw. ionischen Leitfähigkeit der beteiligten Materialien zu erklären (siehe nächster Absatz). Dieser Effekt ist proportional zum Strom. Der Ionentransport direkt an der Elektrodenoberfläche erfolgt durch die sogenannte Nernst'sche Diffusionsschicht. Ab einem gewissen Grenzstrom begrenzt dieser Diffusionsprozess die Gesamtreaktion (Bereich III).

Somit hängt die elektrochemische Leistungsfähigkeit einer Lithiumionenbatterie unter anderem von der elektronischen und der ionischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials bzw. des Komposits ab. Hohe Ströme bei relativ geringen Überspannungen können nur bei einer hohen Lithiumionenbeweglichkeit erzielt werden. Der Ladungsausgleich während der elektrochemischen Oxidation bzw. Reduktion setzt eine hohe Elektronenbeweglichkeit voraus. Im Zusammenhang mit Lithiumionenbatterien finden sich in der gegenwärtigen Literatur kaum Angaben zur ionischen Leitfähigkeit  $\kappa_i$  – vielmehr wird aus den Ergebnissen verschiedener elektrochemischer Experimente die Lithiumionen-Diffusionskonstante  $D_{Li^+}$  ermittelt. Beispielsweise quantifizierten Rui et al. die Lithiumionen-Diffusionskonstante in der Struktur des  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  mittels CV-, EIS- und PCGA-Experimenten (siehe Seite 12) [19]. Auf

die verschiedenen elektrochemischen Charakterisierungsmethoden wird im nächsten Kapitel eingegangen. Im Nachhinein werden grundlegende Gleichungen aufgeführt, welche es ermöglichen, die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte und der Diffusionskonstante zu berechnen.

Gemäß der Einstein-Smoluchowski-Gleichung gilt folgende Beziehung zwischen der Diffusionskonstante  $D$  und der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$ :

$$D = \frac{\mu \cdot kT}{e}, \quad (2.8)$$

mit der Boltzmannkonstante  $k$ , der Temperatur  $T$  und der Elementarladung  $e$ . Die Leitfähigkeit  $\kappa$  ist abhängig von der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  und der Ladungsträgerdichte  $N_V$ :

$$\kappa = e \cdot N_V \cdot \mu. \quad (2.9)$$

Aus den beiden vorangegangenen Gleichungen folgt:

$$\kappa = e^2 \cdot N_V \cdot \frac{D}{k \cdot T}. \quad (2.10)$$

Gleichung 2.10 stellt eine vereinfachte Form der Nernst-Einstein-Beziehung dar. Hierbei ist die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur  $T$  und der Aktivierungsenergie  $E_A$  gemäß dem Arrheniusgesetz zu beachten, welche die überproportional steigende Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen erklärt:

$$D \propto \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right), \quad (2.11)$$

wobei man den Ausdruck  $\exp(E_A/k)$  als Materialkonstante  $c$  separieren kann. Damit folgt:

$$D \propto c \cdot \exp\left(-\frac{1}{T}\right). \quad (2.12)$$

Für elektrochemische Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen ist dieses Gesetz entscheidend. Der Arrheniusansatz gilt ebenso für die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion, z.B. auch für etwaige Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten.

### 2.1.3 Elektrochemische Methoden

Folgende Aufzählung spiegelt die wichtigsten elektrochemischen Charakterisierungsmethoden für Batterien wider, wobei die Reihenfolge keine Rolle spielt. Die Kürzel der Experimente sind dem Programm *ECLab* (*Biologic*) entnommen.

- CV – Zyklische Voltametrie
- PCGA – Zyklieren mit schrittweiser Potentialerhöhung

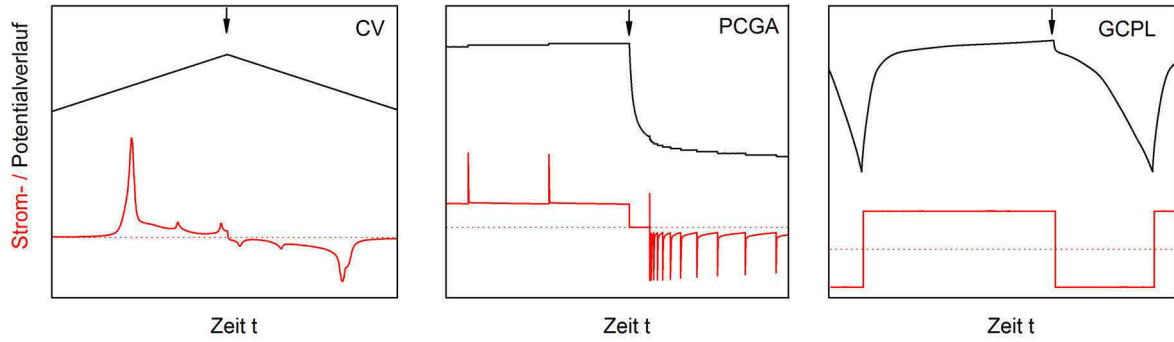


- GCPL – Galvanostatisches Zyklieren mit Potentiallimitierung
- EIS – Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie

Während bei den ersten drei Methoden entweder die Stromantwort auf die Änderung des Potentials (PCGA, CV) oder der Potentialverlauf während eines konstanten Lade- bzw. Entladestroms gemessen wird (GCPL), dient die EIS zur Ermittlung der Impedanz einer elektrochemischen Zelle. Zur Auswertung der Impedanzdaten ist ein Modell-Schaltbild der Zelle notwendig, welches verschiedene kapazitive Blindwiderstände oder Wirkwiderstände beinhaltet. Die EIS ermöglicht die Aufklärung von Grenzschichtphänomenen, wie z.B. dem Ladungsdurchtritt durch die Elektroden-Elektrolyt-Grenzschicht. Weitere Details zur EIS sind der Literatur zu entnehmen [18, 20]. Die qualitativen Spannungs- und Stromverläufe der CV, PCGA und des GCPL-Experimente beim Übergang vom Oxidation- zum Reduktionsvorgang sind in der Abbildung 2.3 auf der nächsten Seite dargestellt. Bei der weit verbreiteten zyklischen Voltametrie wird das Potential kontinuierlich mit einer bestimmten Rate  $\Delta V/\Delta t$  erhöht bzw. verringert. Je nachdem welche Reaktionen innerhalb der elektrochemischen Zelle ablaufen, können sich lokale Stromextrema ergeben, welche auf einen Redoxvorgang hindeuten. Beim PCGA-Experiment wird das Potential schrittweise erhöht – allerdings nicht mit einer konstanten Rate. Als Erhöhungskriterium dient der Strom oder die Zeit. Sinkt der Strom unterhalb eines Grenzwerts oder vergeht eine bestimmte Zeit, wird das Potential erhöht. Damit können die Lagen der Oxidations- bzw. Reduktionspotentiale weitestgehend unabhängig von der Kinetik der elektrochemischen Reaktion ermittelt werden. Wie im vorangegangenen Kapitel bereits erwähnt, werden CV und PCGA-Experimente auch genutzt, um Lithiumdiffusionseigenschaften aufzuklären [19]. Die Potentiallagen lassen sich bei geringen C-Raten auch durch ein GCPL-Experiment lokalisieren, welches außerdem Aussagen über das Interkalationsvermögen und die Reversibilität in Abhängigkeit von der Zyklenanzahl ermöglicht. Die C-Rate ist wie folgt definiert:

$$\text{C-Rate} = \frac{1\text{C}}{t_{\text{voll}}[h]}, \quad (2.13)$$

wobei 1C für den Strom steht, mit welchem die Zelle in einer Stunde geladen bzw. entladen werden kann. Die Zeit  $t_{\text{voll}}$  entspricht der tatsächlichen Zeit eines vollständigen Lade- bzw. Entladevorgangs. Wird beispielsweise ein Strom gewählt, mit welchem die Zelle nach 12 min geladen ist, entspricht dies einer C-Rate von 5C. Zur Bestimmung von Potentiallagen sollten möglichst geringe C-Raten zwischen C/50 und C/10 eingestellt werden. Das galvanostatische Laden bzw. Entladen kommt der praktischen Anwendung einer Batterie am nächsten. Außerdem ist die Dauer eines GCPL-Experiments bei bekannter oxidativer bzw. reduktiver Ladungsmenge genau planbar, was beispielsweise für Messzeiten am Synchrotron entscheidend ist. Die Dauer eines CV-Experiments ist ebenfalls vorhersehbar – die eines PCGA-Experiments dagegen nicht. So kann ein PCGA-Lade- und Entladevorgang durchaus mehrere Tage bis Wochen in Anspruch nehmen.



**Abbildung 2.3:** Ausgewählte elektrochemische Methoden zur Charakterisierung von Elektrodenmaterialien: Potential (schwarz)- und Stromverlauf (rot) bei einem CV, PCGA- und einem GCPL-Experiment (jeweils verschiedene Materialien); Nulllinie für den Strom (rot gepunktet); Pfeile kennzeichnen den Wechsel von der Oxidation zur Reduktion.

## 2.2 Strukturmodellverfeinerung

Schwerpunkt dieser Arbeit stellt das sequenzielle Verfeinern von Strukturmodellen im Rahmen von *in situ*-Batterieexperimenten dar. Sequenziell heißt, dass alle Diffraktogramme mit einem Strukturmodell ausgewertet werden, wobei der Parametersatz einer erfolgreichen Modellanpassung als Grundlage für die nachfolgende Verfeinerung dient. Zur Interpretation der Ergebnisse sind grundlegende Gesetze der Röntgen- bzw. Synchrotronbeugung notwendig, auf welche im nachfolgenden Kapitel eingegangen wird. Die Verfeinerungsmethode selbst wird in den Kapiteln 2.2.2 - 2.2.4 vorgestellt.

### 2.2.1 Lage und Intensität von Bragg-Reflexen

In ihrer Veröffentlichung aus dem Jahre 1913 beschrieben W. L. Bragg und sein Vater W. H. Bragg Kristalle als eine Schar von röntgenstrahlreflektierenden Netzebenen [21]. Entsprechend den Erkenntnissen der Physiker Laue M., Friedrich W. und Knipping P. aus dem Jahre 1912 kann es nur dann zur konstruktiven Interferenz kommen, wenn die Gangunterschiede zweier reflektierter Wellenfronten ein ganzes Vielfaches  $n$  der Wellenlänge  $\lambda$  einnehmen [22, 23]. Der Gangunterschied ist durch den Abstand der Netzebenen  $d$  und durch den Einfallswinkel der Wellenfront  $\theta$  bestimmt. Aus diesen Annahmen wurde die Bragg-Gleichung abgeleitet, mit welcher die Position der Reflexe in einem Diffraktogramm berechnet werden kann. Sowohl für Röntgen-, Synchrotron-, Neutronen- als auch für Elektronenbeugung gilt:

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta. \quad (2.14)$$

Der Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  hängt von den Geometrien des Bravaisgitters und von den Indices  $h$ ,  $k$  und  $l$  der Netzebene ab. So gilt für das monokline System mit den Gitterparametern  $a, b$  und  $c$  und dem Winkel  $\beta \neq 90^\circ$ :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \cdot \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cdot \cos \beta}{ac \cdot \sin^2 \beta}. \quad (2.15)$$

Änderungen der Reflexpositionen sind somit auf veränderte Gitterparameter der Einheitszelle zurückzuführen.

Im Rahmen von Strukturmodellverfeinerungen sind Reflexintensitäten auszuwerten, welche von zahlreichen Faktoren abhängen [24, 25]:

- Atomformfaktor, welcher proportional zur Ordnungszahl des Elements ist und des weiteren von der Elektronendichteverteilung des betreffenden Atoms abhängt. Er ist in Abhängigkeit von  $\sin(\theta)/\lambda$  tabellarisch niedergelegt [26].
- Auslenkungsparameter, welcher die exponentielle Schwächung der Intensität aufgrund der Atomauslenkungen darstellt. Diese wird durch thermische Schwingungen oder andersartiger Abweichung von der Idealposition hervorgerufen. In diesem Zusammenhang wird der Faktor  $B$  für isotrope strukturübergreifende und  $\beta_{ij}$  bzw.  $U_{ij}$  für anisotrope atomspezifische Auslenkungen definiert.  $U$  entspricht dem mittleren Auslenkungsqadrat. Zwischen dem Faktor  $B$  und dem Auslenkungsparameter gilt folgende Beziehung [27]:

$$B = 8\pi^2 \cdot U. \quad (2.16)$$

Oft wird der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  angegeben, welcher sich aus den anisotropen Anteilen für das monokline System wie folgt berechnen lässt [28]:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \cdot \left\{ U_{22} + \frac{1}{\sin^2 \beta} \cdot (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos \beta) \right\}. \quad (2.17)$$

- Strukturfaktor, der die Positionen  $x, y, z$  der Basisatome  $n$  in der Einheitszelle berücksichtigt. Mit dem Produkt  $f_n$  aus Atomformfaktor und Auslenkungsparameter ergibt sich für die Streuwelle eines bestimmten Reflexes  $hkl$ :

$$F_{hkl} = \sum_n f_n \cdot \exp \{ 2\pi i \cdot (hx_n + ky_n + lz_n) \}. \quad (2.18)$$

- Skalenfaktor  $s$ , welcher Intensitätsschwankungen aufgrund unterschiedlich langer Messzeiten oder aufgrund des Aufsummierens mehrerer gleich gemessener Diffraktogramme ausgleicht.
- Multiplizitäts- bzw. Flächenhäufigkeitsfaktor  $H_{hkl}$ , welcher die maximale Anzahl aller möglichen symmetrieäquivalenten Netzebenen mit gleichem  $d$ -Wert angibt.
- Profildfunktion  $\Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$ , die durch das Gerät bzw. durch die Probe bestimmt und eingehend im Kapitel 2.2.3 erläutert wird.

- Absorptionsfaktor  $A$ , welcher die exponentielle Schwächung der Intensität in einer Probe der Dicke  $d$  und der gravimetrischen Dichte  $\rho$  berücksichtigt. Bei bekanntem linearem Absorptionskoeffizient  $\mu_l$  bzw. Massenabsorptionskoeffizient  $\mu_m$  kann  $A$  gemäß Gleichung 2.19 und 2.20 berechnet werden, wobei die Anteile  $g$  der verschiedenen Komponenten  $i$  einzubeziehen sind:

$$A = \exp(-\mu_l \cdot d) \quad (2.19)$$

$$\mu_l = \rho \sum_i g_i \mu_{m,i}. \quad (2.20)$$

Der Massenabsorptionskoeffizient  $\mu_m$  kann den *International Tables for Crystallography* entnommen werden [29]. Mit dem Programm *Compute X-ray Absorption* ist  $\mu_l$  auch direkt bestimmbar [30]. In Strukturverfeinerungsprogrammen wie *Fullprof* [31] ist stets das Produkt aus linearem Absorptionskoeffizient und Probendicke einzugeben. Bei Kapillarmessungen ist dagegen der Kapillarradius  $r$  einzubeziehen:  $\mu_r = \mu_l \cdot r$ .

- geometrieabhängiger Lorentz- und Polarisationsfaktor  $LP$
- kristalline Vorzugsorientierungen  $P$

Bei jeder Messung kommt es zu Streueffekten in amorphen Phasen (Luft, Flüssigkeit, amorphe Strukturen), welche sich in einem Diffraktogrammuntergrund  $I_U$  äußern. Zusammenfassend ist die Intensität bei einem bestimmten Punkt  $i$  durch folgende Gleichung definiert:

$$I_i = I_{U,i} + s \cdot LP_i \cdot A \cdot \sum_{hkl} F_{hkl}^2 \cdot \Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) \cdot H_{hkl}. \quad (2.21)$$

### 2.2.2 Rietveld-Methode

Die von H. M. Rietveld entwickelte Methode [32, 33] dient zur Verfeinerung, jedoch nicht zum Lösen eines Strukturmodells. Das bedeutet, dass eine annähernd passendes Strukturmodell gegeben sein muss. Darin freigegebene Parameter werden so lange angepasst, bis das Residuum  $R$  in folgender Gleichung auf ein Minimum konvergiert.

$$R = \sum_i w_i (I_{m,i} - I_{c,i})^2, \quad (2.22)$$

wobei  $w_i$  einen Wichtungsfaktor darstellt und mit  $1/I_{m,i}$  definiert ist. Die Größen  $I_{m,i}$  und  $I_{c,i}$  stellen die gemessenen bzw. berechneten Intensitäten bei einem bestimmten Punkt  $i$  dar.

Die Bedingungen zur erfolgreichen Verfeinerung der zahlreichen Strukturmodelle einer sequenziellen Messung können wie folgt zusammengefasst werden:

- ausreichend gutes Ausgangsstrukturmodell
- geringe Änderungen zwischen zwei aufeinanderfolgenden Strukturmodellen
- hohe Diffraktogrammqualität (Zählstatistik)

- hohes Verhältnis von der Anzahl verfeinerter Parameter zu der Anzahl beobachteter Reflexe

Das letzt genannte Verhältnis sollte nach Massa bzw. Hill mindestens 1:7 betragen [24, 34]. Die Anzahl  $N$  der beobachteten Reflexe kann hierfür wie folgt abgeschätzt werden [34]:

$$N = \frac{32\pi}{3} \cdot \frac{V}{\lambda^3} \cdot \sin^3(\theta_{max}) \cdot \frac{1}{Q}. \quad (2.23)$$

$V$  stellt das Volumen der Einheitszelle in Å,  $\lambda$  die benutzte Wellenlänge in Å,  $\theta$  den Winkelbereich im Diffraktogramm und  $Q$  das Produkt aus durchschnittlicher Reflexmultiplizität und Anzahl der Atome pro Elementarzelle dar. Für ein bestimmtes Material ist die beobachtete Reflexanzahl aufgrund einer konstanten Wellenlänge und einem unveränderlichen  $2\theta$ -Bereich meistens nicht beeinflussbar. Eine Ausnahme bildet der in dieser Arbeit verwendete 2D-Detektor, dessen Abstand zur Probe eingestellt werden kann. Damit ist auch die zu erwartende Reflexanzahl variabel. Für die zu untersuchenden Strukturen kann somit ein optimaler Detektorabstand gewählt werden. Nähere Erläuterungen dazu befinden sich im Kapitel 7.5 ab Seite 64.

### 2.2.3 Profilfunktion

Die Reflex-Profilfunktion  $\Phi$  wird von zahlreichen Geräte- als auch Probeneffekten beeinflusst und entsprechend hoch ist die Anzahl der Modelle zur mathematischen Beschreibung. Die Vor- und Nachteile der verschiedenen Profilfunktionen werden in zahlreichen Veröffentlichungen diskutiert [25, 35–37]. In dieser Arbeit wird jedes Reflexprofil als eine Thompson-Cox-Hasting-Pseudo-Voigt Funktion *TCHZ* beschrieben (`Npr` = 7 in *Fullprof*), welche es ermöglicht wichtige isotrope Mikrostrukturparameter, wie *Apparent Size D* (Kristallitgröße bzw. kohärent streuender Bereich) oder *Strain*  $\epsilon$  (Gitterverzerrungen), direkt aus den Reflexbreiten zu bestimmen. Beide Effekte können während einer *in situ*-Batteriecharakterisierung auftreten. Die Profilfunktion wird als eine Faltung aus einer Gauß-  $G$  und einer Lorentzfunktion  $L$  angenommen. Da die Faltung dieser beiden Funktionen nicht analytisch beschrieben werden kann, entwickelten Thompson et al. eine numerische Lösung [25, 38], deren Zusammenhänge in den Gleichungen 2.24 - 2.31 dargelegt sind:

Als Grundlage dient die Gaußfunktion  $G$ - und die Lorentzfunktion  $L$  mit den Halbwertsbreiten  $H_G$  bzw.  $H_L$ :

$$G(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H_G \cdot \pi^{0,5}} \cdot \exp\{-4\ln 2(2\theta_i - 2\theta_{hkl})^2/H_G^2\} \quad (2.24)$$

$$L(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) = \frac{2}{H_L \cdot \pi} \cdot \{1 + 4 \cdot (2\theta_i - 2\theta_{hkl})^2/H_L^2\}^{-1}. \quad (2.25)$$

Die Faltung beider Funktionen erfolgt numerisch mittels folgender Beziehungen:

$$\Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) = TCHZ(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) \quad (2.26)$$

$$TCHZ(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) = \eta L(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) + (1 - \eta)G(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) \quad (2.27)$$

$$\eta = 1,36603 \cdot H_L/H - 0,47719(H_L/H)^2 + 0,1116(H_L/H)^3. \quad (2.28)$$

Hierbei stellt  $\eta$  einen Wichtungsparemeter zwischen Gauß- und Lorentzfunktion dar. Die Halbwertsbreiten beider Funktionen werden im Strukturmodell durch die Verfeinerung der Parameter  $U, V, W, X$  und  $Y$  folgender Gleichungen ermittelt:

$$H_G = (U \cdot \tan^2(\theta) + V \cdot \tan(\theta) + W)^{1/2} \quad (2.29)$$

$$H_L = X \cdot \tan(\theta) + \frac{Y}{\cos(\theta)}. \quad (2.30)$$

Dabei repräsentiert die Gleichung 2.29 die Caglioti-formel [39]. Die Halbwertsbreite  $H$  der  $TCHZ$ -Funktion ergibt sich gemäß Thompson et al. [38] zu:

$$H = \left( H_G^5 + 2,69269 \cdot H_G^4 H_L + 2,42843 \cdot H_G^3 H_L^2 + 4,47163 \cdot H_G^2 H_L^3 + 0,07842 \cdot H_G H_L^4 + H_L^5 \right)^{1/5}. \quad (2.31)$$

Zur besseren Veranschaulichung der Unterschiede zwischen Gauß-, Lorentz- und  $TCHZ$ -Funktion dient Abbildung 2.4 auf Seite 20. Die Verläufe der beiden blauen Differenzkurven sind charakteristisch für zu geringe Lorentz- bzw. Gaußanteile in den Profilfunktionen der verfeinerten Strukturmodelle. Klar erkennbar ist der Einfluss der Halbwertsbreite auf das Intensitätsmaximum des Profils. In diesem Zusammenhang wird die integrale Halbwertsbreite  $\beta_i$  definiert. Sie ist der Breite eines Rechtecks gleichzusetzen, dessen Flächeninhalt genau so groß ist wie das Integral  $A_\Phi$  der jeweiligen Profilfunktion von  $-\infty$  bis  $+\infty$ . Die Länge des Rechtecks ist gleich dem Profilmaximum. Für die Lorentz- bzw. die Gaußfunktion sind die integralen Breiten wie folgt zu berechnen:

$$\beta_{i,L} = \frac{\pi}{2} \cdot H_L \quad (2.32)$$

$$\beta_{i,G} = \left( \frac{\pi}{4 \cdot \ln 2} \right)^{0,5} \cdot H_G \quad (2.33)$$

Die Definition nach Gleichung 2.32 wird in Abbildung 2.4 b) durch das eingezeichnete Rechteck verdeutlicht. Schließlich können mit Hilfe der integralen Halbwertsbreiten die isotropen Mikrostruktureffekte *Apparent Size*  $D$  und *Strain*  $\epsilon$  nach Scherrer [40] bzw. Stokes [41] berechnet werden:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_i \cdot \cos(\theta)} \quad (2.34)$$

$$\epsilon = \frac{\beta_i}{4 \cdot \tan(\theta)}, \quad (2.35)$$

wobei  $K$  die Scherrer-Konstante darstellt. In Abhängigkeit von der Kristallitmorphologie nimmt  $K$  verschiedene Werte an, welche von Langford et al. zusammengefasst wurden [42]. Meistens werden sphärische Kristallite angenommen, womit  $K \sim 0,94$  (genauer  $2 \cdot \ln(2/\pi)$ ) gesetzt werden kann. Geht man davon aus, dass beide isotrope Mikrostruktureffekte lorentzförmige Beiträge zur Profilkurve liefern, so gilt:

$$\beta_{i,L,Probe} = \beta_{i,L,Size} + \beta_{i,L,Strain}, \quad (2.36)$$

womit ein Bezug zu den zu verfeinernden Parametern  $X$  und  $Y$  in Gleichung 2.30 hergestellt ist und die Mikrostrukturparameter bestimmt werden können. Hierbei ist zu beachten, dass  $X$  und  $Y$  in Grad verfeinert werden und entsprechende Umrechnungen in Bogenmaß zu berücksichtigen sind <sup>1</sup>:

$$D = \frac{K \cdot \lambda \cdot 360}{Y \cdot \pi^2} \quad (2.37)$$

$$\epsilon = \frac{10 \cdot \pi^2 \cdot X}{144}. \quad (2.38)$$

Bei der Verfeinerung von Mikrostrukturparametern muss der instrumentelle Beitrag zur Profilkurve bestimmt werden. Dazu ist ein mikrostrukturfreies Standardmaterial, wie zum Beispiel LaB<sub>6</sub> zu messen. Die gemäß Gleichung 2.29 und 2.30 ermittelten Reflexverbreiterungen können dem Messgerät zugeschrieben werden und sind als instrumentelle Auflösungsfunktion  $H_{Inst}$  zu definieren. Bei der anschließenden Messung mikrostrukturbehafteter Materialien können zusätzliche Reflexverbreiterungen, wie oben aufgeführt, den beiden probenspezifischen Mikrostrukturparametern zugeordnet werden.

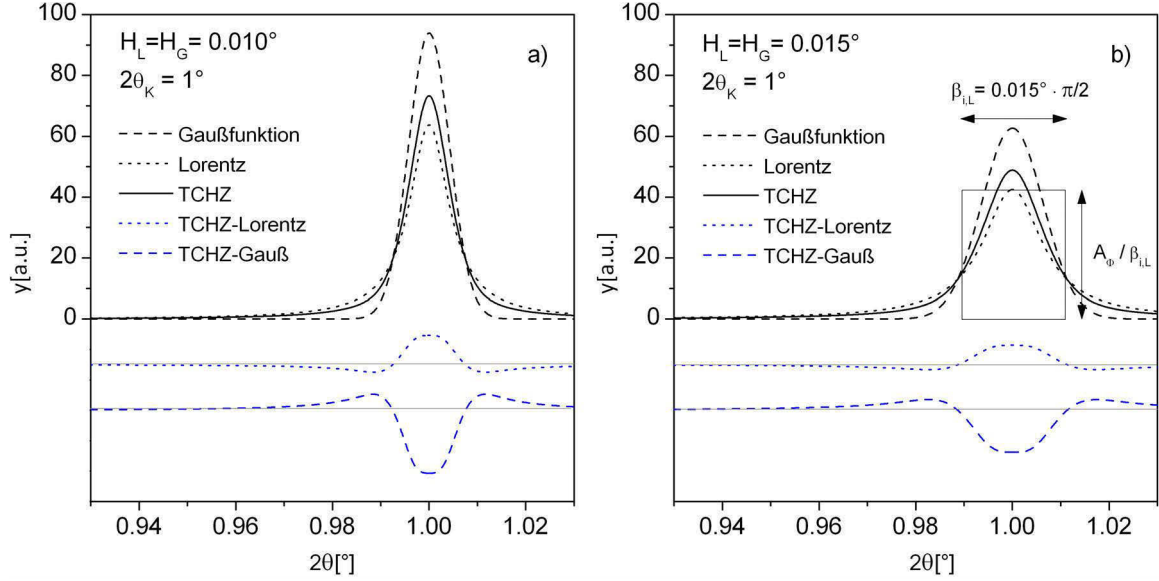
#### 2.2.4 Fehlerbetrachtung

Die Güte einer Strukturmodellverfeinerung nach Rietveld kann entweder qualitativ mittels der Differenzkurve zwischen beobachteter und berechneter Intensität oder quantitativ mittels des  $\chi^2$ -Wertes bzw. der  $R$ -Werte beurteilt werden. Die zwei in dieser Arbeit verwendeten Größen sind wie folgt definiert:

Der Wert  $\chi^2$  berücksichtigt das während einer Rietveldverfeinerung zu minimierende Residuum  $R$  gemäß Gleichung 2.22, die Anzahl der Beobachtungen  $N$  und die Anzahl der verfeinerten Parameter  $P$ :

$$\chi^2 = \left\{ \frac{R}{N - P} \right\}^{1/2}. \quad (2.39)$$

<sup>1</sup>In Fullprof wird  $\epsilon$  mit der Einheit %% angegeben. Um die gleichen Werte wie in den Ausgabedateien von Fullprof zu erhalten, ist der Nenner der Gleichung 2.38 mit 100 zu multiplizieren.



**Abbildung 2.4:** Veranschaulichung von Profildfunktionen gleicher integraler Intensität aber verschiedener Halbwertsbreite: Gauß-, Lorentz- und TCHZ-Funktion als Faltung beider Funktionen. Der Verlauf der Differenzkurven zwischen TCHZ- und Lorentz bzw. zwischen TCHZ- und Gaußfunktion ist charakteristisch für das Fehlen der jeweiligen Anteile. Für diese Darstellung gilt:  $A_\Phi = \int_{-\infty}^{+\infty} G(2\theta_i - 2\theta_{hkl})d\theta = \int_{-\infty}^{+\infty} L(2\theta_i - 2\theta_{hkl})d\theta = \int_{-\infty}^{+\infty} TCHZ(2\theta_i - 2\theta_{hkl})d\theta = 1$ . Das Rechteck in Abbildung b) verdeutlicht die Definition der integralen Halbwertsbreite für die Lorentzfunktion.

In dieser Arbeit werden verschiedene Strukturmodelle auf die selben Diffraktogramme angewandt. Dabei soll abgeschätzt werden, welches Strukturmodell die strukturellen Änderungen einer bestimmten Phase am besten beschreibt. Dazu kann der phasenspezifische  $R_B$ -Wert herangezogen werden:

$$R_B = \frac{\sum_{hkl} |I_{hkl,m} - I_{hkl,c}|}{\sum_K I_{hkl,m}}. \quad (2.40)$$

Gemäß E. Prince sind  $\chi^2$ -Werte zwischen 1 und 1,5 anstrebenswert [43].  $\chi^2$ -Werte  $< 1$  bedeuten nicht zwangsläufig eine extrem hohe Güte der Verfeinerung. Beispielsweise führen geringe Intensitäten aufgrund kurzer Messzeiten bei einer gleichzeitig hohen Anzahl verfeinerter Parameter zu geringen  $\chi^2$ -Werten und können eine hohe Verfeinerungsgüte vortäuschen. Andererseits können aus einer langen Messzeit trotz einer guten Verfeinerung hohe  $\chi^2$ -Werte resultieren. Letztendlich sollte neben den quantitativen Größen die Differenzkurve als qualitatives Gütekriterium herangezogen werden.



### 2.2.5 Beschränkung verfeinerter Parameter

Eine hohe Anzahl verfeinerter Parameter kann neben dem Vortäuschen guter Verfeinerungen (niedriges  $\chi^2$ ) auch zu einer Parameterkorrelation führen. Als einfaches Beispiel sei hier die Korrelation der Besetzungszahlen und des Skalen-Faktors genannt. So ist es nicht möglich alle Besetzungszahlen einer atomaren Basis freizugeben und gleichzeitig den *Scale*-Faktor zu verfeinern. In vielen Fällen führen Kristallsymmetrien zu einer systematischen Korrelation, wie z.B. die der Gitterparameter im kubischen System. Oft sind die Zusammenhänge komplexer und es bedarf bestimmter Beschränkungsmodelle (engl. *constraints/restraints*):

#### Parameterkopplung

Kann davon ausgegangen werden, dass sich zwei Parameter gleichermaßen bzw. proportional zueinander verändern, dann können diese miteinander gekoppelt werden. Vorstellbar wäre z.B. die Entstehung zweier neuer Phasen gleicher Stöchiometrie. Die Phasenanteile können durch das Koppeln der drei Skalen-Faktoren verfeinert werden. Zur Parametrisierung verwendet das in dieser Arbeit genutzte Programm *Fullprof* folgende Syntax:

Syntax: `px.y → Beispiel:`

Skalenfaktor-Faktor Phase 1: -31.0; Phase 2: 30.5; Phase 3: 30.5

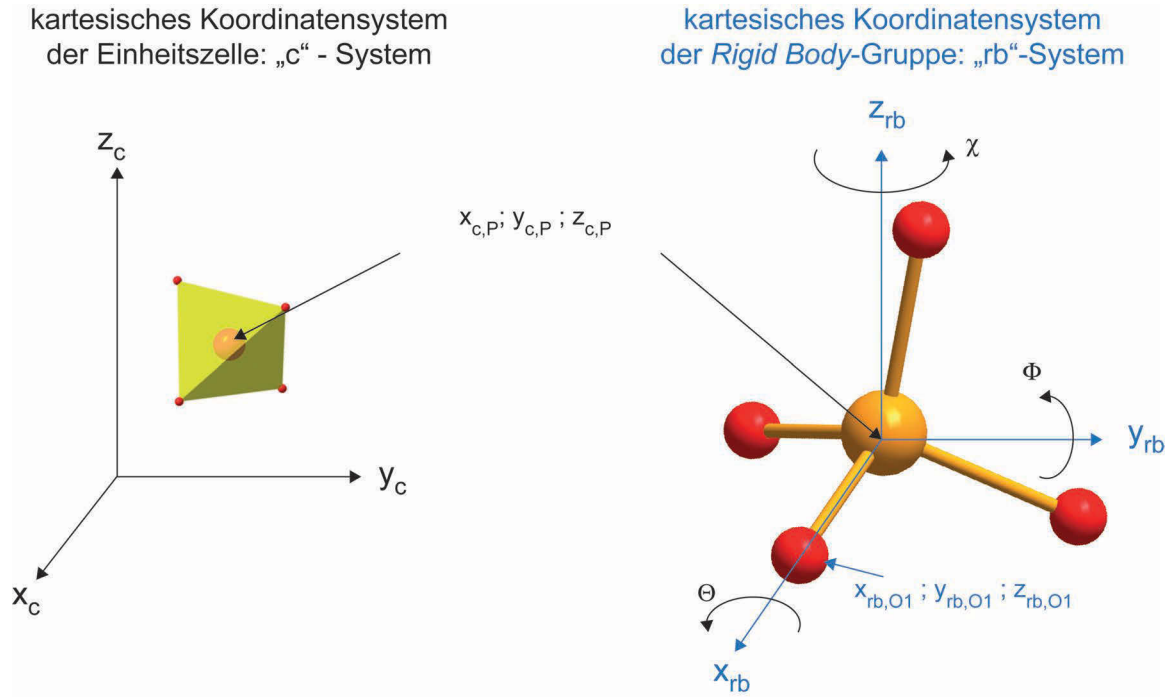
Hierbei stellt  $p$  eine natürliche Zahl zur Durchnummerierung der verschiedenen Parameter und  $x.y$  eine rationale Zahl zwischen 0,0 und 1,0 dar, mit welcher die Gewichtung des Parameters bestimmt wird. In dem hier gewählten Beispiel werden drei Skalen-Faktoren mit dem gleichen Parameter „3“ verfeinert. Die Kopplung bewirkt, dass sich der Skalenfaktor-Faktor der ersten entgegengesetzt zur zweiten und dritten Phase und betragsmäßig doppelt so stark verändert.

#### Abstands- oder Winkelbeschränkung

Es kann zweckmäßig sein Atomabstände oder Winkel im Rahmen eines durch einen Mittelwert und eine Standardabweichung definierten Bereichs zu beschränken. Die Struktur des in dieser Arbeit untersuchten  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  beinhaltet beispielsweise drei  $\text{PO}_4$ -Tetraeder, die als besonders stabil gelten. Um unrealistisch kurze P-O-Abstände während einer sequenziellen Verfeinerung zu vermeiden empfiehlt es sich diese zu limitieren.

#### Definition starrer Körper

Eine sehr starke aber sinnvolle Beschränkung der Atompositionen kann durch die Definition eines „starrten Körpers“ (engl: *rigid body*) innerhalb der atomaren Basis erreicht werden. Abbildung 2.5 auf der nächsten Seite veranschaulicht die Definition einer *Rigid Body*-Gruppe innerhalb *Fullprof* am Beispiel eines tetraedrisch koordinierten Phosphors. Neben der Limitierung der intramolekularen Atomabstände und Winkel hat die Definition dieser *Rigid Body*-Gruppe den Vorteil, dass lediglich sechs Parameter verfeinert werden müssen (statt 15 mit dem  $\text{PO}_4$ -Tetraeder – isotroper Temperaturfaktor, ohne Besetzungszahlen). Im gewöhnlichen kartesischen Koordinatensystem der Einheitszelle (schwarz in Abb. 2.5) wird das Zentrum der *Rigid Body*-Gruppe definiert – in diesem Fall das P-Atom mit den Koordi-



**Abbildung 2.5:** Definition einer *Rigid Body*-Gruppe am Beispiel des tetraedrisch koordinierten Phosphors im  $\text{PO}_4$ -Molekül. Rot = Sauerstoff, Orange = Phosphor.

naten  $x_{c,P}$ ,  $y_{c,P}$ ,  $z_{c,P}$ . Dieses Zentrum bildet gleichzeitig den Ursprung eines zweiten internen kartesischen Koordinatensystem der *Rigid Body*-Gruppe (blau in Abb. 2.5). Sinnvoll ist es die Achsen des „rb“-Systems so zu legen, dass sich mindestens zwei Atome auf einer Achse befinden (Abbildung 2.5 rechts: das P- und ein O-Atom auf der  $x_{rb}$ -Achse). Die Kippung des internen Koordinatensystems relativ zum Koordinatensystem der Einheitszelle wird mit den Eulerschen Winkeln  $\Theta$ ,  $\Phi$  und  $\chi$  beschrieben. Die fixen Position der *Rigid Body*-Atome werden über die internen Koordinaten  $x_{rb}$ ,  $y_{rb}$ ,  $z_{rb}$  definiert. Zur Berechnung der *Rigid Body*-Koordinaten kann das Hilfsprogramm *moltcpr* genutzt werden, welches innerhalb des Programms *Fullprof* zu finden ist. Verfeinert wird das Zentrum (hier  $x_{c,P}$ ,  $y_{c,P}$ ,  $z_{c,P}$ ) und die Drehung der *Rigid Body*-Gruppe um die Winkel  $\Theta$ ,  $\Phi$  und  $\chi$ . Werden alle  $\text{PO}_4$ -Moleküle im  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  als *Rigid Body* beschrieben, kann die Anzahl zu freizugebender Parameter um mindestens 27 verringert werden. Innerhalb einer *Rigid Body*-Gruppe sind die Besetzungszahlen aller beteiligten Atome zu koppeln, was die Anzahl freizugebender Parameter noch weiter reduziert.

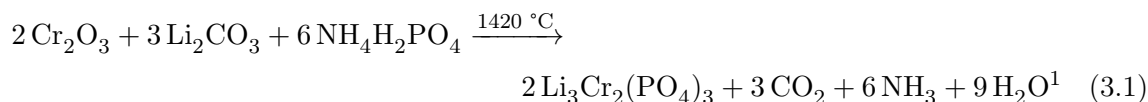
## Teil II

# Untersuchte Materialien und experimentelle Aufbauten

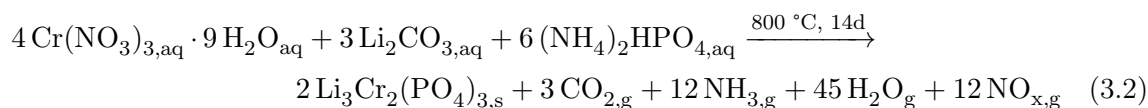


### 3 Die monokline Struktur und Eigenschaften von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

Die Strukturen der Phosphate  $\text{A}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{A} = \text{Li, Na, Ag, K}$ ) ( $\text{M} = \text{Cr, Fe}$ ) wurden erstmalig von d'Yvoire et al. im Jahre 1983 beschrieben [4]. Danach kann  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Syntheseart verschiedene Modifikationen annehmen. Die Autoren beschreiben eine rhomboedrische Struktur (R3c), wofür im Rahmen einer Ionenaustauschreaktion  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  mit  $\text{LiNO}_3$  im Überschuss für 2 h auf 300 °C erhitzt wurde. Des Weiteren ist nach einer Festkörperroute gemäß der Reaktionsgleichung 3.1 eine monokline Struktur mit der Raumgruppe  $\text{P2}_1\text{c}$  festgestellt worden (als II- $\alpha$ -Modifikation bezeichnet) [4]. Im Gegensatz dazu berichtete die Arbeitsgruppe um Genkina über die Stabilisierung einer orthorhombischen Modifikation (Pcan) des  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  bei Raumtemperatur [44].



Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  wurde von E. Mosymow (Universität Bonn) in einer Festkörperroute synthetisiert. Zunächst wurden die Salze Chromnitrat-Nonahydrat  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}_{\text{aq}}$ , Lithiumcarbonat  $\text{Li}_2\text{CO}_{3,\text{aq}}$  und Diammoniumhydrogenphosphat  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_{4,\text{aq}}$  in verdünnter Salpetersäure gelöst und komplett eingedampft. Die verbleibende Vorläuferverbindung wurde anschließend für zwei Wochen in einer offenen Halbampulle auf 800°C erhitzt. Gleichung 3.2 stellt die Bruttoreaktionsgleichung dar – etwaige Zwischenreaktionen werden hier nicht berücksichtigt [45].




---

<sup>1</sup>Kohlenstoffdioxid, Ammoniak und Wasser wurden von d'Yvoire et al. nicht erwähnt und sind hier entsprechend zu ergänzen.

**Tabelle 3.1:** Ausgewählte Strukturparameter des  $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$ .

Material	Literatur	Raum- gruppe	Z	a[Å]	b[Å]	c[Å]	$\beta$ [°]	V[Å <sup>3</sup> ]
$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	Mosymow [46, 47]	$\text{P2}_1/\text{n}$	4	8,4520(17)	8,5470(17)	11,872(2)	90,42(3)	857,6(3)
$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	d'Yvoire [4]	$\text{P2}_1/\text{n}$	4	8,453(1)	8,547(1)	11,874	90,45(8)	857,6
$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	Genkina [44]	Pcan	4	8,722(1)	8,698(1)	12,198(1)	90	925,3(9)
$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	Bykov [48]	$\text{P2}_1/\text{n}$	4	8,562(2)	8,612(2)	12,005(3)	90,51(2)	885,1(6)

Eine nachfolgende Einkristalluntersuchung [46, 47] des entstandenen grasgrünen Feststoffs bestätigte das Vorliegen von  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  in monokliner Struktur. Sie ist identisch zur „II- $\alpha$ -Modifikation“ von d'Yvoire et al. [4] und isomorph zu dem von Byckov et al. beschriebenen  $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  [48]. Ausgewählte Strukturparameter sind in der Tabelle 3.1 gegenübergestellt, wofür die  $\text{P2}_1/\text{c}$ -Aufstellung nach d'Yvoire in die alternative Aufstellung  $\text{P2}_1/\text{n}$  transformiert wurde. Zur Berechnung der neuen Gitterparameter  $a', b', c'$  und  $\beta'$  dienten folgende Gleichungen [49]:

$$a' = \sqrt{a^2 + c^2 - 2ac \cdot \cos(180^\circ - \beta)} \quad (3.3)$$

$$b' = b \quad (3.4)$$

$$c' = a \quad (3.5)$$

$$\beta' = 180^\circ - \arccos\left(\frac{a^2 + a'^2 - c^2}{2aa'}\right). \quad (3.6)$$

Die detaillierten Strukturinformationen aus der  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Einkristalluntersuchung inkl. den Atompositionen, den Auslenkungsparametern und den Bindungsabständen und -winkeln sind dem Anhang A.2 ab Seite 141 zu entnehmen.

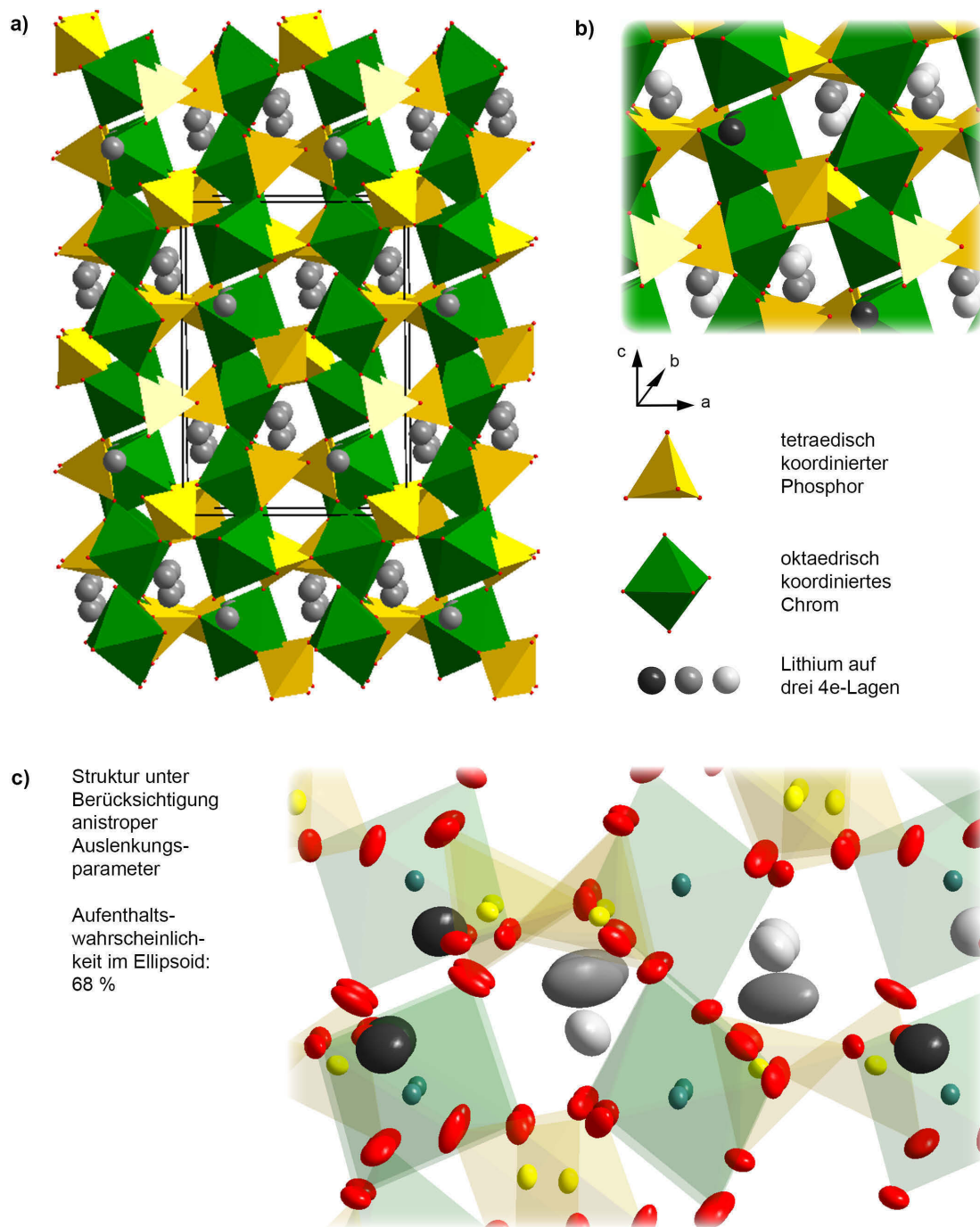
Abbildung 3.1 auf Seite 28 veranschaulicht die Struktur des  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ , welche aus tetraedisch koordiniertem Phosphor (gelb) und oktaedrisch koordinierten Chrom (grün) besteht. Die  $\text{PO}_4$ -Tetraeder und die  $\text{CrO}_6$ -Oktaeder sind über ein Sauerstoffatom eckenverknüpft. Alle Atome sitzen auf allgemeinen Lagen (Wyckoff 4e), was die Lokalisierung der Atome im Rahmen von Strukturuntersuchungen aufgrund vieler freier Parameter erschwert. Insbesondere die Positionen leichter Atome sind selbst nach einer Einkristallstrukturuntersuchung mit gutem  $R$ -Wert kritisch zu betrachten. So können neben dem  $R$ -Wert auch physikalisch nicht sinnvolle Auslenkungsparameter auf Unsicherheiten im Strukturmodell hinweisen. Im Anhang A.2 auf Seite 141 sind die anisotropen Auslenkungsparameter aufgeführt. Für die Lithiumatome kann ein bis zu zehnfacher Auslenkungsparameter gegenüber den beiden Chromatomen festgestellt werden. So beträgt beispielsweise die Hauptachse  $U_{11}$  ( $a$ -Richtung)

des Li<sub>2</sub>-Auslenkungsellipsoids 0,11 Å<sup>2</sup>. Ob es sich dabei um thermische Schwingungen oder Fehlorderungen handelt, könnten Einkristallstrukturuntersuchungen bei niedrigeren Temperaturen aufklären. Im Falle einer Fehlordnung wären unterbesetzte Lithiumlagen vorstellbar. Gemäß Massa sollte man in das Strukturmodell erst eingreifen, wenn der Wert einer Ellipsoid-Hauptachse 0,2 - 0,3 Å<sup>2</sup> übersteigt [50]. Abbildung 3.1 c) zeigt die Struktur des Li<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, in welcher die Atome und deren anisotrope Auslenkungsparameter als Ellipsoid dargestellt werden. Entgegengesetzt der üblichen Darstellung wird für die Größe der Ellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 68 % (einfache Standardabweichung) statt den üblichen 50 % zugrunde gelegt. Daraus lässt sich schließen, dass sich 2/3 der Lithiumatome mit einer sehr hohen Wahrscheinlichkeit innerhalb von 3D-Kanälen befinden, welche parallel zur *b*-Achse liegen und durch die PO<sub>4</sub>-Tetraeder und CrO<sub>6</sub>-Oktaeder aufgespannt werden. 1/3 der Lithiumatome (schwarz in Abbildung 3.1) befinden sich höchstwahrscheinlich zwischen den CrO<sub>6</sub>-Oktaedern und ebenfalls parallel zur *b*-Achse.

Die offenen Kanäle führen zu einem hohen Diffusionsvermögen der Lithiumionen, was für hohe Lade- und Entladeströme entscheidend ist. Für Li<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ist keine Lithiumdiffusionskonstante oder Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur bekannt. Allerdings wurde für das isomorphe Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> eine Diffusionskonstante  $D_{Li+}$  von 10<sup>-13</sup> bis 10<sup>-14</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> bei Raumtemperatur (RT) ermittelt [19]. Aus den Strukturdaten dieses Materials kann ein Einheitszellvolumen von 890 Å<sup>3</sup> bei  $Z = 4$  entnommen werden [52], woraus sich eine Lithiumionendichte von 1,35 · 10<sup>29</sup> m<sup>-3</sup> errechnen lässt. Aus Gleichung 2.10 auf Seite 12 folgt eine ionische Leitfähigkeit von ca. 10<sup>-1</sup> bis 10<sup>-2</sup> S/m (RT) – etwa eine Größenordnung höher als bei kommerziell eingesetztem LiFePO<sub>4</sub> ( $\kappa_i = 5 \cdot 10^{-3}$  S/m (RT) [53]) und eine Größenordnung kleiner als bei Festelektrolyten wie Lithium-Lanthan-Titanat mit Perovskitstruktur ( $\kappa_i = 10^{-1}$  S/m (RT) [54]). Es kann davon ausgegangen werden, dass die isomorphen Strukturen Li<sub>3</sub>M<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, M = Cr, Fe vergleichbar hohe Lithiumionenleitfähigkeiten haben. Materialien dieser Struktur werden daher in die Gruppe der LISICONS eingeordnet (engl. *Lithium Super Ionic Conductor*).

Dagegen weisen alle Materialien mit der Summenformel Li<sub>3</sub>M<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> M = Cr, Fe, V und der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n eine geringe elektronische Leitfähigkeit auf. Padhi et al. begründeten dies mit der Separation der MO<sub>6</sub>-Oktaeder durch die PO<sub>4</sub>-Tetraeder [55]. Für Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> wird beispielsweise eine elektronische Leitfähigkeit von  $\kappa_e = 10^{-5}$  S/m (RT) angegeben [56]. Noch niedrigere Werte wurden für das Olivin LiFePO<sub>4</sub> ermittelt, welches ebenfalls separierte FeO<sub>6</sub>-Oktaeder aufweist ( $\kappa_e = 3,7 \cdot 10^{-7}$  S/m (RT) [53]). Wie im Grundlagenteil bereits erwähnt, ist eine hohe Elektronenbeweglichkeit Voraussetzung für den Ladungsausgleich während der elektrochemischen Oxidation oder Reduktion des Übergangsmetalls. Durch Beimengung von Leitruß kann die elektronische Leitfähigkeit erhöht werden – gleichzeitig setzt dies die spezifische Energie herab.

Für das Leistungsvermögen einer Lithiumionenbatterie ist neben den abgreifbaren Strömen (bzw. den bereits diskutierten Leitfähigkeiten) auch die Differenz zwischen dem Kathoden-



**Abbildung 3.1:** a), b) Monokline LISICON-Struktur des  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  mit Kennzeichnung der Einheitszelle ohne Berücksichtigung der Auslenkungsparameter; b) Detailansicht mit Kennzeichnung der Lithiumlagen (alle Wyckoff 4e): „Li1“ (schwarz), „Li2“ (grau), „Li3“ (hellgrau); c) Detailansicht unter Berücksichtigung anistropher Auslenkungsparameter. Jeweils gleiche Blickrichtung nahezu parallel zur b-Achse. Genutztes Visualisierungs-Programm: *Diamond 3.2i* [51].



---

und Anodenpotential entscheidend. Bei der Entwicklung neuer Elektrodenmaterialien für Lithiumionenbatterien werden die Komposite meistens gegenüber Lithium als Anode in Halbzellen gemessen. Somit kann als Gütekriterium das Redoxpotential gegenüber Lithium herangezogen werden. Wie in der Einleitung bereits erwähnt, berechnete die Arbeitsgruppe um Hautier zahlreiche Redoxpotentiale verschiedener Übergangsmetallphosphate und fasste diese in einer umfangreichen Arbeit im Jahr 2011 zusammen [16]. Wie Tabelle 3.2 auf der nächsten Seite zeigt, stimmen die experimentell ermittelten Werte für die Materialien  $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{M} = \text{Fe}, \text{V}, \text{Ti}$  größtenteils mit den Berechnungen von Hautier et al. überein. Einzig das Fe-LISICON weicht deutlich ab. Hierfür sei erwähnt, dass Hautier et al. in ihrer Arbeit die durchschnittlichen Redoxpotentiale für das jeweilige Übergangsmetall in Phosphatmatrix angeben haben. Einzelne Werte für die verschiedenen Strukturtypen werden nicht genannt. Die tatsächliche Lage der Redoxpaare ist jedoch abhängig von der Stärke der M-O-Bindung, welche wiederum von der Struktur und von der Auswirkung des sogenannten „induktiven Effekts“ der Polyanionen – in diesem Fall Phosphatgruppen – abhängt. Als „induktiver Effekt“ wird die Auswirkung der X-O-Bindungen ( $\text{X} = \text{Mo}, \text{W}, \text{S}, \text{P}$ ) auf die Stärke der M-O-Bindung ( $\text{M} = \text{Übergangsmetall}$ ) bezeichnet. Ist der induktive Effekt höher, wird die M-O-Bindung geschwächt, die Elektronen somit stärker ans Übergangsmetall gebunden und das Redoxpotential entsprechend erhöht. So erklärten Padhi et al. die unterschiedlichen Lagen des Redoxpotentials  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  für die monoklinen Systeme (jeweils  $\text{P}_{21}/\text{n}$ ) des LISICONs  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  (2,8 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) und des  $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  (3,1 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) mit den kürzen P-O-Bindungen in den  $\text{P}_2\text{O}_7$ -Gruppen der zuletzt genannten Struktur [57]. Kürzere bzw. stärkere P-O-Bindungen stehen für einen ausgeprägten induktiven Effekt. Der Einfluss der Struktur lässt sich am Olivin  $\text{LiFePO}_4$  erklären, welches ein relativ hohes  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Redoxpotential von 3,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  aufweist. Die Stärke des induktiven Effekts ist vergleichbar mit dem oben genannten Fe-LISICON, da jeweils  $\text{PO}_4$ -Gruppen mit vergleichbaren P-O-Bindungen vorliegen. Jedoch teilt sich jedes  $\text{FeO}_6$ -Oktaeder eine Kante mit einem anderen  $\text{FeO}_6$ -Oktaeder. Gemäß Padhi et al. führt dies zu einer Schwächung der Fe-O-Bindungen und entsprechend zu einer Erhöhung des Redoxpotentials.

Das Redoxpotential  $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$  in Phosphatmatrix sollte entsprechend den Berechnungen von Hautier et al. bei durchschnittlich 4,9 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  liegen. Dies liegt oberhalb der Stabilitätsgrenze der für Lithiumionenbatterien verwendeten Elektrolyten, welche die selben Autoren mit 4,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  angeben. Ausgehend davon, dass sich der induktive Effekt im Cr-LISICON ähnlich auswirkt wie beim isomorphen Fe-LISICON, ist zu erwarten, dass das Potential des Cr-LISICONs eher unterhalb des Durchschnittspotentials von 4,9 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  liegt. Wie im Kapitel 2.1 bereits beschrieben, ist die Zersetzung des Elektrolyts von den verwendeten Elektrodenmaterialien abhängig und die Potentialgrenze von 4,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  kann nicht pauschal auf alle Systeme angewandt werden. Werden Materialien mit höheren Oxidationspotentialen untersucht, sind Elektrolytnebenreaktionen in Betracht zu ziehen, jedoch stellen sie kein Ausschlusskriterium für die elektrochemische Anwendung dar.

**Tabelle 3.2:** Berechnete durchschnittliche Redoxpotentiale verschiedener Übergangsmetalle in Phosphatmatrix und experimentell bestimmte Redoxpotentiale der Kathodenmaterialien  $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Fe}, \text{V}, \text{Cr}$ ) in monokliner ( $\text{P2}_1/\text{n}$ ) bzw. rhomboedrischer ( $\text{R3c}$ ) Aufstellung (für Ti-LISICON)

Material	$\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$
Redoxpaare	$\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$	$\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$	$\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{5+}/\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$
Durchschnittspotential vs. $\text{Li}^+/\text{Li}$ gemäß Hautier et al. [16]	2,7 V	5,1 V / 3,5 V	4,2 V / 3,9 V	5,2 V / 5,1 V / 4,9 V
experimentelle Ergebnisse	2,6 V [58]	2,8 V [52, 57, 59]	4,6 V / 3,8 V [52, 60–62]	keine Angaben

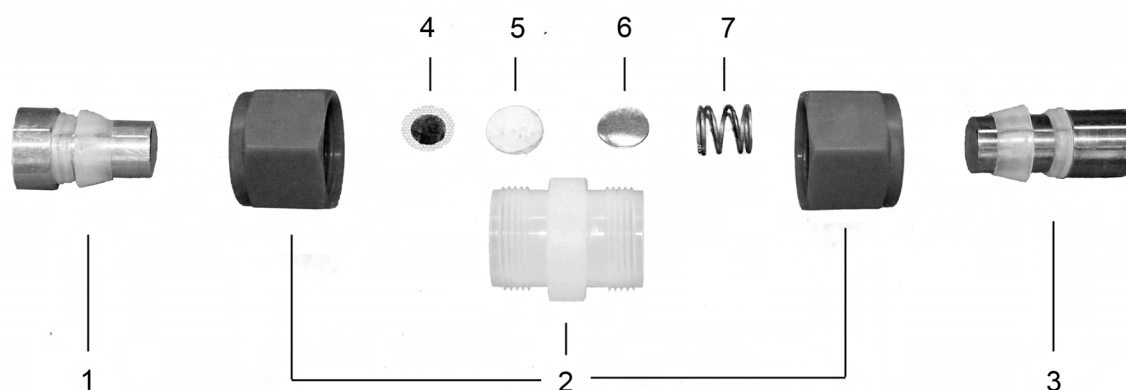
Basierend auf den beschriebenen Eigenschaften des LISICONs  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  wird das Material als ein Kandidat zukünftiger Hochenergiekathodenmaterialien für Lithiumionenbatterien angesehen und wird in dieser Arbeit eingehend auf seine elektrochemischen und strukturellen Eigenschaften untersucht.

## 4 Charakterisierungsmethoden und experimentelle Aufbauten

Zur elektrochemischen und strukturellen Charakterisierung des potentiellen Hochvoltkathodenmaterials  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  kamen elektrochemische, spektroskopische, mikroskopische und Synchrotron-Beugungsmethoden zum Einsatz. Die experimentellen Aufbauten der ersten drei Methoden werden in dem folgenden Kapiteln kurz erläutert. Für die Synchrotron-Beugungsexperimente wurde ein komplett neuer Messplatz etabliert. Dessen Aufbau, dessen Leistungsfähigkeit und die zum Auswerten notwendigen Programme werden im Teil III dieser Arbeit ab Seite 39 vorgestellt.

### 4.1 Elektrochemie

Alle elektrochemischen Messungen des Kathodenmaterials  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  erfolgten in Halbzellen mit einer Zwei-Elektrodenanordnung. Der Aufbau mittels Swagelok<sup>®</sup>-Schraubverbindungen ist in Abbildung 4.1 auf der nächsten Seite dargestellt. Als Kathodenstromableiter dient eine Aluminiumstempel (Nr. 1 in Abb. 4.1 auf der nächsten Seite). Das Komposit besteht aus 80 % (w/w) Aktivmaterial, 10 % (w/w) PTFE-Binder und 10 % (w/w) leitfähigem Super P<sup>®</sup>-Kohlenstoff (Timcal). Im Zusammenwirken mit Übergangsmetallphosphaten werden dem Komposit mit PTFE als Binder bessere elektrochemische Eigenschaften zugeschrieben als mit gewöhnlich eingesetztem PVDF [63]. Alle Anteile wurden im Mörser vermischt. Im fortgeschrittenen Stadium der Elektrodenentwicklung wird das Komposit für gewöhnlich als Film auf einen Stromsammel aufgebracht. Dies ermöglicht eine hohe Reproduzierbarkeit und optimale Kontaktierung zum Stromsammel. Nachteilig ist einer hoher Aktivmaterialverbrauch und selbst im Labormaßstab würde mindestens 1 g benötigt werden. Da die Herstellung neuer Elektrodenmaterialien kostenbedingt in der Entwicklungsphase mit kleinen Mengen abläuft (ca. 2 -3 g pro Synthese) ist die Elektrodenherstellung hinsichtlich eines geringen Materialverbrauchs zu optimieren. Es wurde sich gegen das Ziehen eines Kompositfilms entschieden. Für die Swagelok<sup>®</sup>-Zellen wurden lediglich 12,5 mg des Gemischs zu einem Pellet mit einem Durchmesser von 8 mm unter einem Druck von ca. 20 MPa (1 t) verpresst. Dieses Pellet wurde mittig auf ein Aluminiumnetz mit einem Durchmesser von 12 mm gelegt und erneut unter ca. 22 MPa (3 t) verpresst. Für die Synchrotronmessungen wurde die Pelletmasse auf ca. 30 mg erhöht, um ein ausreichend hohes Streuvolumen zu

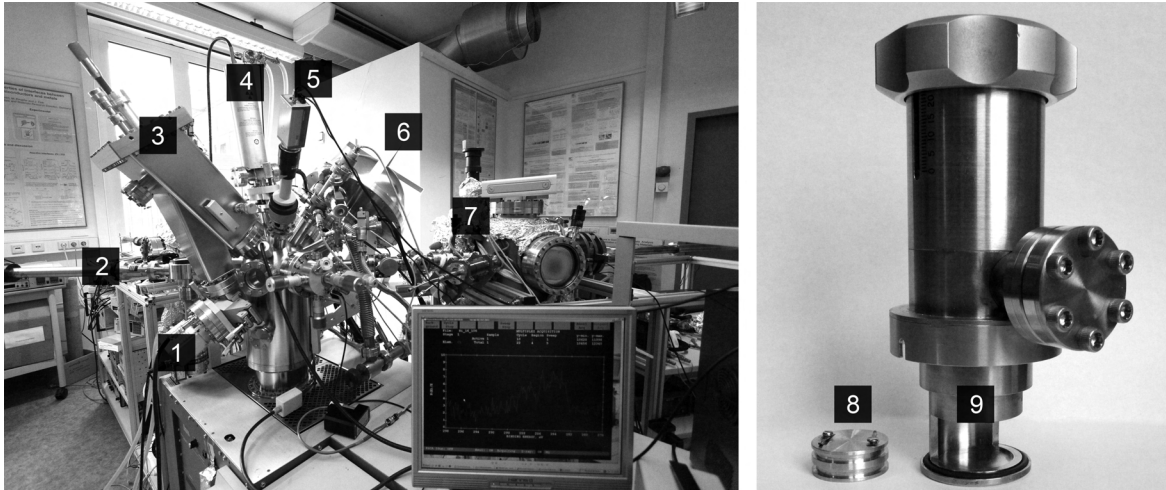


**Abbildung 4.1:** Aufbau einer elektrochemischen Halbzelle in Zweielektrodenanordnung: 1) Aluminiumstempel mit zwei PFA-Dichtringen als Kathoden-Stromableiter 2) PFA-Swagelok®-Gehäuse 3) Edelstahlstempel mit zwei PFA-Dichtringen als Anoden-Stromableiter 4) Aluminiumnetz ( $\varnothing = 12$  mm) mit Kompositpellet ( $\varnothing = 8$  mm) als Kathode 5) zwei Whatman®-Glasfaser-Separatoren ( $\varnothing = 12$  mm) 6) Nickelblech ( $\varnothing = 12$  mm) mit Lithiumfolie ( $\varnothing = 10$  mm) als Anode 7) Edelstahlfeder.

gewährleisten. Außerdem wurde als Stromableiter eine Aluminiumfolie an Stelle eines Aluminiumnetzes genutzt. Nähere Details dazu finden sich im Kapitel 7.1 ab Seite 53. Diese Art der Elektrodenherstellung hat den Vorteil, dass mit einem relativ geringem Materialaufwand annähernd identische Elektroden mit gleichgroßer Oberfläche hergestellt werden können. Als Separatoren (Nr. 5) dienten zwei Glasfaserfilter der Firma Whatman® (GF/D 2,7  $\mu\text{m}$ ). Auf die Separatoren wurden ca. 200  $\mu\text{l}$  Elektrolyt gegeben. Dieser bestand aus einer Mischung von Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) in einem Verhältnis von 1:1, in welcher 1M  $\text{LiPF}_6$  als Leitsalz gelöst war. Als Anode wurde eine Lithiumfolie (Sigma-Aldrich®) mit einem Durchmesser von 10 mm eingesetzt, welche auf ein Nickelplättchen (Nr. 6) positioniert wurde. Eine Edelstahlfeder (Nr. 7) gewährleistet einen konstanten Druck auf den darunterliegenden Elektroden-Separatoren-Stapel. Als anodenseitiger Stromableiter wurde ein Stahlstempel (Nr. 3) eingesetzt. Alle Zellen wurden unter Argonatmosphäre verbaut, um die Oxidation des Lithiums oder des Elektrolyts durch Stickstoff, Sauerstoff oder Wasser auszuschließen. Die für *in situ*-Untersuchungen geänderte Elektrodenherstellung wird zusammen mit dem gesamten experimentellen Aufbau am Synchrotron im Kapitel 6 ab Seite 45 erläutert.

## 4.2 Photoelektronenspektroskopie

Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen (XPS) ermöglichen unter anderem die Charakterisierung der Valenzzustände. So führen höhere Oxidationsstufen eines untersuchten



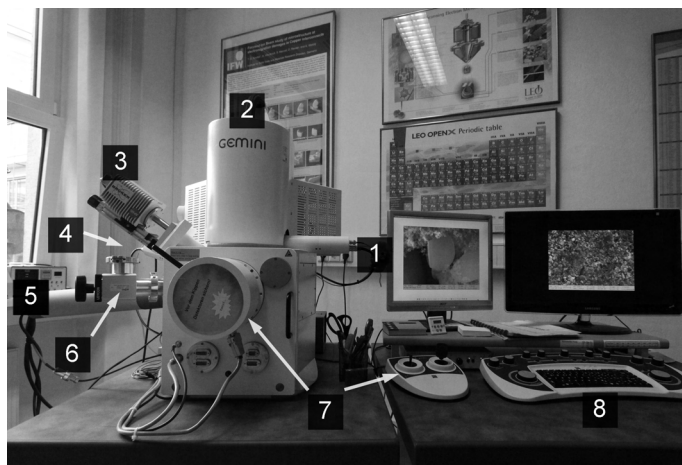
**Abbildung 4.2:** XPS-System PHI 5600 CI (Physical Electronics): 1) 4) 5) Röntgenquellen 2) Transfersystem 3) Monochromator 6) Hemisphärischer Analysator  $d = 150$  mm 7) Präparationskammer 8) Probenhalter 9) Transfereinheit.

Übergangsmetalls zu höheren Bindungsenergien (bzw. geringeren kinetischen Energien) im XPS-Spektrum. Für die Charakterisierung der Chromvalenzzustände kam ein XPS-System der Firma Physical Electronics zum Einsatz (Abbildung 4.2). Zur Untersuchung des Ausgangszustands wurde eine Spatelspitze des Pulvers auf ein Aluminiumnetz gepresst ( $p = 23$  MPa – 3 t auf 13 mm Pressmatrizen-Durchmesser). Alle elektrochemisch zyklerten Zellen wurden unter Argonatmosphäre demontiert. Anschließend wurde die Oberfläche der Elektroden mit einer Diamantfeile angeraut, um Kohlenstoffkontaminationen zu verringern. Nach dem Spülen in DMC und Trocknen unter Vakuum erfolgte der Probentransport in einer mit Argon gefüllten Transfereinheit zum XPS-Gerät (Nr. 9 in Abbildung 4.2). Für die Messung wurde eine Passenergie von 29 eV gewählt. Die kreisrunde bestrahlte Fläche hatte einen Durchmesser von 0,8 mm und für die Aufnahme der Spektren wurde monochromatische Al  $K\alpha$ -Strahlung (350 W) gewählt. Zur Kompensation der Aufladungseffekte wurde die Probe mit niederenergetischen Elektronen beschossen. Diese Art der Präparation und der anschließenden XPS-Untersuchung von Elektrodenmaterialien hat sich bei zahlreichen anderen Experimenten bewährt und wird unter dem Begriff „quasi *in-situ* Charakterisierung“ in weiterführender Literatur genauer beschrieben [64].

### 4.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die Einflüsse der elektrochemischen induzierten Deinterkalation auf die Kristallmorphologie des  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  lassen sich mittels eines Rasterelektronenmikroskops (REM) qualitativ beurteilen. Nach geringem präparativen Aufwand sind morphologische Eigenschaften wie die Kristallitgröße oder die Form der Kristalle abschätzbar. Dabei müssen systematische Mes-

unsicherheiten z.B. aufgrund der Verkipfung der Kristalle berücksichtigt werden. Zur Untersuchung des Ausgangszustands genügte eine Spatelspitze des Pulvers bzw. des Komposits, welche auf einen mit einem Kohlenstoffpad beklebten REM-Probenhalter gegeben wurde. Bei zyklerten Proben ist das Komposit unter Argonatmosphäre vom Aluminiumnetz zu trennen, in DMC zu waschen und unter Vakuum zu trocknen. Der Transport zum REM erfolgte in normaler Atmosphäre. Jedoch wurde davon ausgegangen, dass alle morphologiebeeinflussenden Prozesse bereits während der elektrochemischen Reaktion abgelaufen waren. In jedem Fall wurde auf einen Sputterprozess mit leitfähigen Materialien wie Gold-Paladium verzichtet. Es kam ein Rasterelektronenmikroskop der Firma Zeiss zum Einsatz (Abbildung 4.3 auf der nächsten Seite). Als Elektronenquelle diente ein Shottky-Emitter, welcher die Vorteile eines Glühemitters (hohe Emissionsrate) und eines Feldemitters (geringe Energiebreite) vereint. Der Arbeitsabstand (Distanz zwischen Polschuh und Probe) wurde auf einen relativ geringen Wert von 5 mm eingestellt, um ein möglichst hohes Auflösungsvermögen zu gewährleisten. Solch geringe Arbeitsabstände führen zu extrem schlechten Signal- zu Rauschverhältnissen bei konventionellen Sekundärelektronen-Detektoren (Nr. 4 in Abbildung 4.3). Das verdeutlichte REM verfügt aber auch über einen *in-lense*-Detektor oberhalb der Objektivlinse, welcher kontrastreiche Bilder bei geringen Arbeitsabständen ermöglicht. Bei dem Gerät kann eine Arbeitsspannung zwischen 0,2 und 30 kV eingestellt werden. Die Untersuchungen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV durchgeführt, was aufgrund des breiteren Sonden-durchmessers zu einem etwas verringertem Auflösungsvermögen gegenüber 30 kV führt. Jedoch war das resultierende Bild aufgrund der geringeren Sekundärelektronen-Anregungstiefe aussagekräftiger. Beispielsweise sind oberflächennahe Phänomene, wie Rissbildungen bei moderaten Arbeitsspannungen deutlicher darstellbar als bei den höchst möglichen Beschleunigungsenergien. Weitere Grundlagen zur Abbildung mit fokussierten Elektronenstrahlen können der Literatur entnommen werden [65].



**Abbildung 4.3:** Rasterelektronenmikroskop Gemini 1530 (Zeiss): 1) Manipulator für die Apparturblende 2) Schottky-Emitter und Elektronenbeschleuniger, darunter folgen Blendensysteme, Kondensorlinsen, *in-lense*-Detektor, Objektivlinse 3) EDX-Detektor 4) SE-Detektor 5) EBSD-Detektor 6) Transferkammer 7) Probenmanipulator:  $x, y, z$  und Kippung in Richtung des SE-Detektors 8) Bedieneinheit zum Einstellen der Strahlgeometrien, der Strahlablenkung, der Scanzeit, des Kontrasts und der Helligkeit.





## Teil III

# Evaluierung eines neuen *in situ*-Diffraktionsmessplatzes



## 5 Strahlquellen zur *in situ*-Charakterisierung von Batteriematerialien

### 5.1 Vom Labordiffraktometer zum Synchrotron

Zur Durchführung von *in situ*-Beugungsexperimenten wird nicht zwangsläufig Synchrotronstrahlung benötigt. So kann prinzipiell auch ein konventionelles Transmissions-Labordiffraktometer, wie z.B. ein STOE STADI P genutzt werden. Der Aufbau solch eines *in situ*-Messaufbaus ist in Abbildung 5.1 auf der nächsten Seite dargestellt. Entsprechende Beugungsexperimente wurden bereits 1981 von der Forschungsgruppe um Dahn et al. präsentiert [66]. Sie untersuchten die elektrochemisch induzierte Ein- und Auslagerung von Lithium in die trigonale Struktur von  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) und quantifizierten zeitgleich die Änderungen der Gitterparameter. Vergleichbare Aufbauten werden auch gegenwärtig genutzt, um Gitterparameteränderungen oder Phasenübergänge während des elektrochemischen Zyklierens zu untersuchen [67–69]. Aufgrund der geringen Primärstrahlintensität ist die zeitliche Auflösung eines Labordiffraktometers sehr gering. So kann die Aufnahmezeit für ein vollständiges Diffraktogramm in Abhängigkeit von der Probe bis zu 12 h betragen, was die Durchführung von *in situ*-Beugungsexperimenten stark einschränkt. Die Versuche wären auf einen sehr kleinen Diffraktogrammbereich begrenzt oder können nur im Rahmen eines PCGA-Experiments (siehe Kapitel 2.1.3) erfasst werden, bei welchem der Lade- bzw. Entladevorgang nach einer definierten Spannungserhöhung unterbrochen werden kann. In dieser Pause wird die Gleichgewichtsspannung gehalten und es können vollständige Diffraktogramme aufgenommen werden. Dieses Messprinzip wäre sehr zeitaufwändig und würde für einen vollständigen Zyklus mehrere Tage benötigen. Realistischer hinsichtlich einer späteren Batterieanwendung ist dagegen ein galvanostatisches Zyklieren der Zelle, wofür bedeutend höhere zeitliche Auflösungen und entsprechende Primärstrahlintensitäten benötigt werden. Wie später noch erläutert wird, sind für ein vollständiges Diffraktogramm Messzeiten im Sekundenbereich anstrebenswert. Dennoch eignen sich Labordiffraktometer sehr gut zur Vorbereitung einer *in situ*-Messung oder zur Optimierung der Probenumgebung, weshalb sie auch für diese Arbeit zum Einsatz kamen.

Ein *in situ*-Aufbau für weißes Röntgenlicht (EDXD) wurde durch Ronci et al. im Jahr 1999



**Abbildung 5.1:** *In situ*-Aufbau an einem STOE STADI P Labordiffraktometer: a) Übersichtsaufnahme b) Detailansicht 1) monochromatische Röntgenquelle 2) Goniometer mit  $\omega = 5^\circ$  3) *in situ* Zelle (Kapitel 6.2) 4) Detektor 5) Primärstrahlfänger 6) Kathoden- bzw. Anodenkabel.

veröffentlicht [70], wobei eine zirka zehn Mal so hohe Primärstrahlintensität im Vergleich zu konventionellen Labordiffraktometern genutzt werden kann. Jedoch ist die instrumentelle Auflösung bei solchen energiedispersiven Messungen sehr gering. Dies schließt den Aufbau für die Untersuchung komplexer Strukturen mit einer hohen Braggreflexdichte oder für Mikrostrukturuntersuchungen, bei welchen Reflexverbreiterungen betrachtet werden, aus.

Synchrotronquellen ermöglichen sowohl eine hohe Primärstrahlintensität als auch eine hohe instrumentelle Auflösung und eignen sich daher sehr gut für *in situ*-Strukturuntersuchungen. Derartige Experimente wurden erstmalig durch die Arbeitsgruppe um Albertini im Jahr 2001 veröffentlicht [71]. Dabei kam die Beamline ID15 an der „European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)“ in Grenoble zum Einsatz. Die Strahlenergie betrug 87 keV und es wurde ein 2D Bildplattendetektor (MAR345 MAR-Research) genutzt. Inzwischen kommen zahlreiche weitere Synchrotronmessplätze zur *in situ*-Strukturuntersuchung von Batteriematerialien

zum Einsatz, wie folgende Auswahl zeigt:

- 17A am „National Synchrotron Radiation Research Center, Taiwan Photon Source (TPS)“ in Hsinchu, Taiwan [72]
- X14A, X18A, X7B an der „National Synchrotron Light Source (NSLS)“ in Brookhaven, New York, USA [73–76]
- X04SA der „Swiss Light Source (SLS)“ in Villigen, Schweiz [77–79]
- I911-5 an dem „Maxlab“ in Lund, Schweden [80]
- 11-3 an dem „Stanford Synchrotron Radiation Laboratory“ in Stanford, Kalifornien, USA [81, 82]
- ID15B an der „European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)“ in Grenoble, Frankreich [83]
- B2, DORIS III an dem „DESY“ in Hamburg, Deutschland [12, 84–89]<sup>1</sup>

Untersucht wurden bisher Kathoden- und Anodenmaterialien verschiedenster kristalliner Struktur: Neben den weit verbreiteten Schichtoxiden [79, 86, 87], Spinellen [74, 83, 84] oder Olivinen [72, 73, 80, 89] wurden auch neuartige Elektrodenmaterialien charakterisiert, wie z.B. Konversionsmaterialien, deren Ausgangsstruktur beim ersten Zyklus vollständig umgewandelt wird [90] oder neuartige Komposite im nanoskalischen Bereich, wie siliziumbasierte „Nanodrähte“ der Arbeitsgruppe Misra et al. [82].

Eine solche Spanne verschiedenster kristalliner Strukturen erfordert einen flexiblen und universellen *in situ*-Aufbau, welcher idealerweise alle der folgenden Kriterien erfüllt:

- hohes Signal- zu Untergrundverhältnis im resultierenden Diffraktogramm
- hohe zeitliche Auflösung (Messzeit für ein Diffraktogramm möglichst gering)
- gute Diffraktogrammqualität (Zählstatistik, Untergrundrauschen)
- hoher beobachtbarer  $2\theta$  bzw.  $q$ -Bereich
- hohe instrumentelle Auflösung

Im Teil I dieser Arbeit wurde auf die Einflussgrößen für die zu erwartende Braggreflexanzahl eingegangen. So wird für die Charakterisierung von Strukturen mit einem geringen Einheitszellvolumen oder einer hohen kristallinen Symmetrie ein hoher verfügbarer  $2\theta$ - bzw.  $q$ -Bereich benötigt, um trotz der geringen Braggreflexdichte genügend Informationen (im Sinne einer Rietveldverfeinerung auch „Beobachtungen“) für die nachfolgende Strukturmodellverfeinerung zu erhalten (siehe auch Gleichung 2.23 auf Seite 17). Im Gegensatz dazu erfordern kristalline Substanzen mit großem Einheitszellvolumen oder einer geringen kristallinen Symmetrie eine hohe instrumentelle Auflösung, damit zwischen den dicht auftretenden Braggreflexen unterschieden werden kann. Wie eingangs erwähnt, wird für die Verfeine-

---

<sup>1</sup>DORIS III wurde im Herbst 2012 abgeschaltet

rung von Mikrostruktureffekten ebenfalls eine hohe instrumentelle Auflösung benötigt. Ein gutes zeitliches Auflösungsvermögen ist für galvanostatische Experimente unabdingbar. Ist die Messzeit für ein Diffraktogramm zu lang, erfolgt eine Mittelung über mehrere kristalline Zustände bzw. können die Strukturmodelle nicht mehr sequentiell verfeinert werden, da die Unterschiede zwischen zwei aufeinanderfolgenden Diffraktogrammen zu ausgeprägt sind. Besonders hohe Anforderungen an den Messplatz und dessen zeitliches Auflösungsvermögen stellen Hochstromelektroden, welche mit Strömen bis zu 100 C [91], d.h. in weniger als einer Minute, vollständig entladen werden. Eine detaillierte *in situ*-Strukturuntersuchung solcher Elektroden erfordert extrem kurze Messzeiten pro Diffraktogramm, welche idealerweise im Sekundenbereich liegen sollten. Die Wurzel aus der Messzeit ist direkt proportional zur Zählstatistik im resultierenden Diffraktogramm. Somit kann die Messzeit nicht beliebig verkürzt werden, da die Diffraktogrammqualität ab einem bestimmten Maß nicht mehr ausreicht. Der Diffraktogrammuntergrund wird durch Beugung des Primär- oder Sekundärstrahls an amorphen Substanzen erzeugt. Steigt dieser, sinkt meistens das Signal- zu Untergrundverhältnis der zu untersuchenden kristallinen Substanzen. Die Probenumgebung ist dahingehend zu optimieren, dass so wenig wie möglich nicht aktive amorphe Materialien vom Primärstrahl durchdrungen werden.

In der Literatur werden die oben aufgezählten Parameter nur wenig diskutiert. Einzig die zeitliche Auflösung wird beim Einsatz des 2D-Bildplattendetektors MAR345 hervorgehoben. Die Belichtungszeiten variieren je nach Probenumgebung und für ausgewählte Experimente genügen bereits wenige Sekunden [72, 81, 82]. Aufgrund der relativ hohen Auslesezeit ist die zeitliche Auflösung des Bildplattendetektors MAR345 jedoch auf zirka zwei Minuten pro Diffraktogramm begrenzt.

Noch geringere Messzeiten sind mit Flachbilddetektoren möglich, welche ursprünglich für die Medizintechnik entwickelt und im Bereich der Radiografie eingesetzt wurden [92]. Sie bestehen aus einer Szintillationsschicht, welche die einfallenden Röntgen- in Lichtquanten umwandelt. Darunter befindet sich eine integrierte Schaltung auf einem Substrat aus amorphem Silizium (daher auch als  $\alpha$ -Si-basierte Flachbilddetektoren bezeichnet). Die Schaltung eines Bildpunkts besteht im wesentlichen aus einer Fotodiode, einem Kondensator und einem Transistor. Letzterer ermöglicht das separate Auslesen eines jeden Bildpunktes. Im Zuge der Weiterentwicklung dieser Detektoren werden sie immer häufiger in der Materialforschung genutzt, wie Chupas et al. in einem zusammenfassenden Artikel beschrieben [93]. Jene Arbeitsgruppe beschreibt einen Flachbilddetektor mit einem zeitlichen Auflösungsvermögen von 250 ms je Diffraktogramm (inkl. Auslesesequenz) an. Für *in situ* Synchrotron-Untersuchungen an Batteriematerialien kam dieser Detektortyp bisher noch nicht zum Einsatz. Sollen sie für *in situ*-Batteriexperimente genutzt werden, muss der Fragestellung nachgegangen werden, ob derartig geringe Messzeiten auch auswertbare Diffraktogramme liefern.

In der vorliegenden Arbeit konnten zwei Synchrotronplätze am DESY Hamburg zeitgleich genutzt werden:

- B2 am Speicherring DORIS III
- P02.1 am Speicherring PETRA III

Auf die genannten Messplätze wird nachfolgend näher eingegangen. Als besonders geeignet stellte sich PETRA III, P02.1 heraus, dessen Evaluierung für die *in situ*-Batteriecharakterisierung einen Schwerpunkt dieser Arbeit darstellte und in den Kapiteln 6 und 7 ausführlich beschrieben wird.

## 5.2 Messplätze am DESY Hamburg

Die im Jahr 1988 erbaute Beamline B2 am HASYLAB / DESY war für Beugungsexperimente an polykristallinen Proben ausgelegt. Die Kombination aus Diffraktometerlayout und Multidetektorsystem ermöglichte verschiedene Probenumgebungen sowohl für hochaufgelöste Beugungsexperimente als auch für *in situ*-Untersuchungen. Der Aufbau und die messtechnischen Möglichkeiten werden in der Literatur detailliert beschrieben [94–97]. Neben einem Szintillationsdetektor verfügte die Beamline B2 über einen im Jahr 1994 installierten Bildplattendetektor, mit welchem hochaufgelöste Messungen in guter zeitlicher Auflösung (Zeit pro Diffraktogramm liegt im Minutenbereich) durchgeführt werden können [98]. Im Folgenden sind die möglichen Probenumgebungen aufgezählt, wobei die detaillierten Beschreibungen der experimentellen Aufbauten und ausgewählte Forschungsarbeiten der weiterführenden Literatur entnommen werden können.

- Kapillar- oder Flachprobenmessungen zur Bestimmung von Mikrostruktureffekten oder zur detaillierten Strukturaufklärung neuer Verbindungen [99–102]
- Beugungsexperimente bis 2500 K mittels Halogen-Spiegel-Ofen [103] und Kapillaren aus Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oder MgO, welche die Untersuchung von Hochtemperaturphasen neuer Materialien ermöglichten [85, 104–106]
- Tieftemperaturmessungen bis 8 K in Heliumatmosphäre [107], die bei der Bestimmung struktureller Eigenschaften magnetischer Materialien zum Einsatz kamen [108]. Außerdem wurde diese Probenumgebung genutzt, um Phasenübergänge von lithiumhaltigen Anodenmaterialien bei Temperaturen kleiner 100 K aufzuklären [109].
- Messungen unter Vakuum (weniger als 100 Pa) [110], wodurch die Wechselwirkung mit Luft insbesondere bei hohen Wellenlängen reduziert wird. Hohe Wellenlängen (1,5 Å und größer) werden bei der Resonanzdiffraktometrie [111] gewählt und können zur Strukturaufklärung von Materialien mit hohem Schwerelementanteil genutzt werden [112].
- Messungen unter Druck oder im elektrischen Feld für die Erforschung von Piezoelektrika, wie z.B. PZT (Blei-Zirkonat-Titanat) [113, 114]

- Messungen in bestimmter Atmosphäre, wie z.B. Wasserstoff [115]
- Messungen während des Ladens- und Entladens von Batterien [84, 86, 89, 116–118]

Im Jahr 2007 begann man den 2,7 km langen Speicherring PETRA II auszubauen, welcher zuletzt mit zwei Beamlines in einem relativ breiten Energiebereich von 10 eV bis 100 keV arbeitete. Im Herbst 2012 löste der neue Speicherring PETRA III den mehr als 20 Jahre alten Speicherring DORIS III ab und stellt gegenwärtig die weltweit brillianteste Synchrotronquelle dar. Die normalisierte Emittanz (0,027 nmrad/GeV) wurde gegenüber PETRA II um den Faktor 5 und gegenüber der DORIS III um den Faktor 800 verbessert. [119].

Bereits Ende 2011 konnten an der PETRA III die ersten Synchrotronexperimente durchgeführt werden. Dies ermöglichte die Beamline B2 und P02.1 hinsichtlich der Leistungsfähigkeit für *in situ*-Beugungsexperimente miteinander zu vergleichen und die P02.1 für zukünftige Forschungsarbeiten an Batteriematerialien – auch für niedersymmetrische kristalline Substanzen – zu evaluieren.

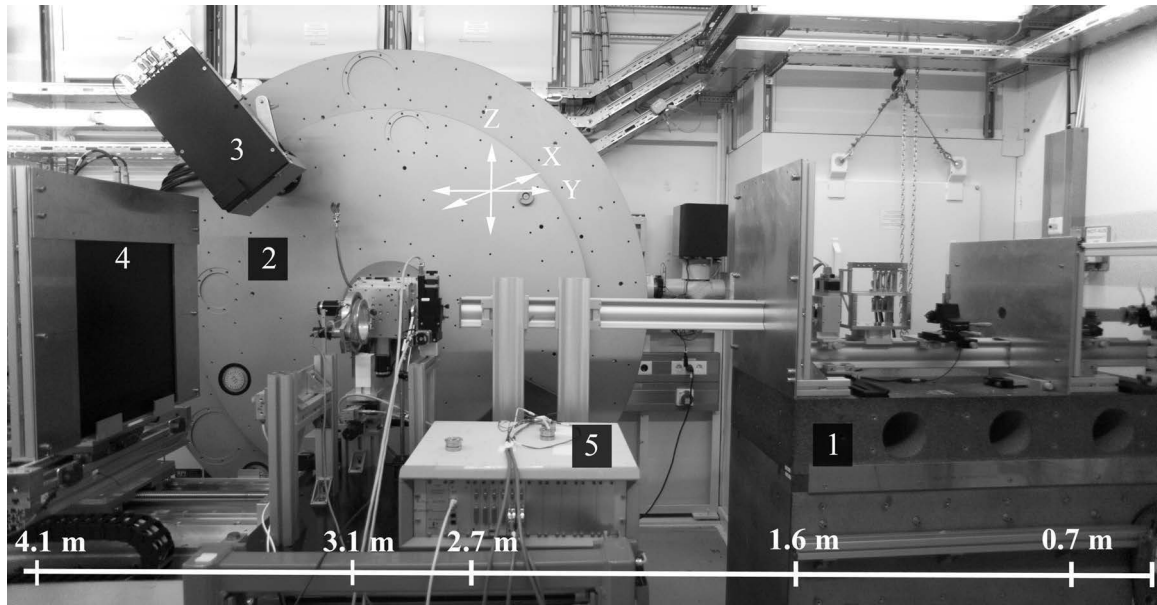


## 6 Aufbau des *in situ*-Messplatzes an der Beamline P02.1

### 6.1 Diffraktometer und Zellhalter

Abbildung 6.1 zeigt den Messplatz an der Beamline P02.1 in Seitenansicht, wobei wesentliche Komponenten entlang der Strahlführung von rechts nach links beschriftet wurden. Dieses Bild ist vom Dezember 2012 und zeigt bereits den neuen Hochauflösungsdetektor (Nr. 3), welcher im November 2012 installiert und seitdem evaluiert wird. Für die vorliegende Arbeit stand ausschließlich der 2D-Flachbilddetektor (Perkin-Elmer, 16 Zoll, XRD 1621 N ES Series, markiert als „4“) mit einer Pixelanzahl 2048 x 2048 und einer Pixelgröße von 200  $\mu\text{m}$  zur Verfügung. Dieser kann in einem Abstand zwischen 200 und 2800 mm zur Probe ( $y$ -Richtung) und parallel zur Probe in  $x$ -Richtung mittels Schrittmotoren (Typ ZSH 87/2, Schrittzahl 200, Phytron Elektronik Deutschland) bewegt werden. Ein Verfahren in  $z$ -Richtung ist in Planung. Nach mehrmaligen Verfahren des Detektors in den möglichen Bereichen der  $y$ -Bewegung und einer Abstandsbestimmung zwischen Standardprobe und Detektor mittels den in Kapitel 6.3 ab Seite 49 beschriebenen Programmen ergab sich eine Wiederanfahrergenauigkeit der hier installierten Schrittmotoren von ca. 0,1 mm. Sowohl die Auflösung als auch der maximal detektierbare Braggbereich sind abhängig vom Detektorabstand und werden im Kapitel 7.5 ab Seite 64 beschrieben. Die große Anzahl an Gewindebohrungen am 3-Achsen-Goniometer und auf dem optischen Tisch ermöglichen die Installation verschiedenster Probenumgebungen. Wie auch an dem Messplatz B2 sollen in naher Zukunft Hoch- und Tieftemperaturmessungen möglich sein – 2014 soll außerdem ein universeller und automatischer Probenwechsler (Stoibly Roboter) installiert werden.

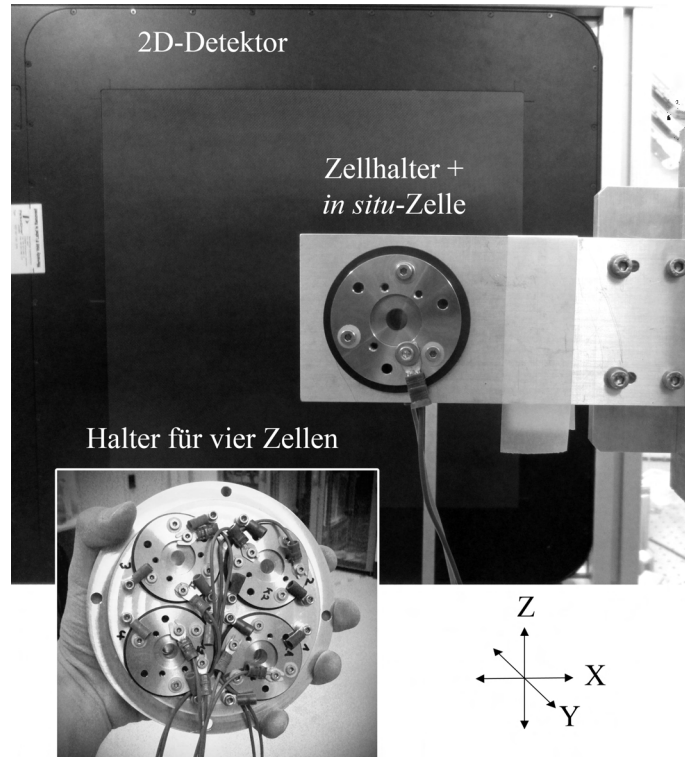
Wie später noch erläutert wird, ermöglicht der Messplatz P02.1 Zeitaufösungen im Sekunden-, probenabhängig auch im Millisekundenbereich. Zur Steigerung der Messzeiteffizienz wurde ein Multizellhalter entwickelt. Dafür wurde der ursprünglich von C. Baetz für die Beamline B2 entwickelte Multizellhalter überarbeitet. Abbildung 6.2 auf Seite 47 zeigt den Einzellhalter im Vergleich zum Vierzellhalter, welcher zum Anfahren der verschiedenen Zellpositionen automatisch um die  $y$ -Achse rotiert werden kann. Die Halter wurden entweder mittig am Goniometer (Einzellhalter) bzw. auf dem optischen Tisch (Multizellhalter) fixiert und mit Hilfe eines Lasers, welchen man auf die Strahlachse schieben kann, justiert. Das automatische Messen mehrerer Zellen erhöht zwar die Effizienz der Messzeit, erschwert aber die Zuordnung



**Abbildung 6.1:** *In situ*-Messplatz an P02.1, PETRA III in Hamburg in Seitenansicht:

Abmessungen von der rechten *Hutch*-Wand: 0,2 m: Strahleintritt; 0,3 - 0,6 m: Ionisationskammer; 0,7 m: Blendensystem; 1,0 m: Laser zur Probenjustage; 1,2 m: Absorberbank; 1,4 m: Blendensystem; 1,6 m: Lochblende; 1,6 - 2,7 m: Absorptionsrohr zur Verringerung störender Luftstreuung; 2,8 m: Lochblende; 3,1 m: Probe; 3,2 m: Primärstrahlfänger; 3,3 - 5,9 m: 2D-Detektor.

Ausgewählte Komponenten: 1) Granittisch u.a. mit Laser zur Probenjustage 2) Drei-Achsen-Goniometer 3) hochauflösender Multikanal-detektor mit Analysatorkristallen in Bragggeometrie 4) Perkin-Elmer-2D-Detektor 5) Potentiostat (Biologic).



**Abbildung 6.2:** *In situ*-Messplatz an der P02.1, PETRA III in Hamburg in Strahlrichtung: Montiert ist in diesem Fall der Einzellhalter. Gezeigt ist außerdem der Vierzellhalter, bei welchem auf eine kompakte Kabelführung zu achten ist.

der einzelnen fortlaufend gemessenen Diffraktogramme. Die dafür entwickelten Programme werden im Kapitel 6.3 ab Seite 49 vorgestellt. Außerdem ist bei rotierenden Multizellhaltern darauf zu achten, dass bei keiner der angefahrenen Positionen einer der stromführenden Aluminiumkabel (zwei je Zelle) vom Strahl getroffen wird. Dies würde zusätzliche Reflexe im Diffraktogramm hervorrufen, welche sich aufgrund der unbekannten und variierenden  $y$ -Position nur sehr schwer durch ein Strukturmodell beschreiben lassen. Wie in Abbildung 6.2 ersichtlich ist, wird der 2D-Detektor für die hier beschriebenen Experimente nicht mittig zum Beugungszentrum ausgerichtet, sondern in  $x$ -Richtung verschoben, wobei das Zentrum (Position des Primärstrahls) möglichst in der Nähe des Detektorrands liegen sollte. Dadurch kann der detektierbare  $2\theta$ - bzw.  $q$ -Bereich ohne signifikante Verschlechterung der Diffraktogrammqualität erhöht werden, worauf in den Kapiteln 7.4 und 7.5 näher eingegangen wird.

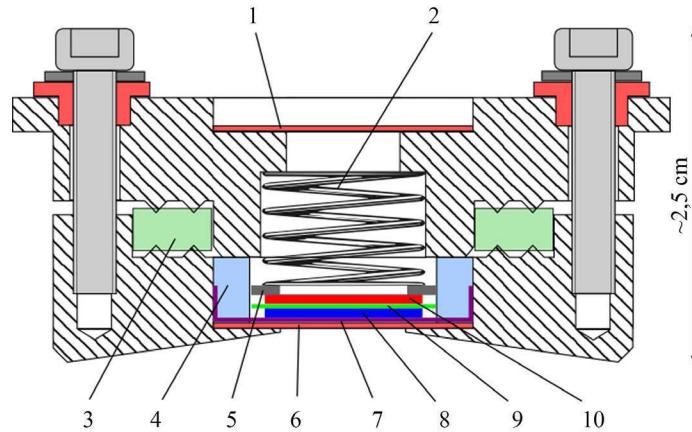
## 6.2 Entwicklung einer neuen *in situ*-Messzelle

Ein Großteil der veröffentlichten Arbeiten zur *in situ*-Batteriecharakterisierung am DESY Hamburg wurden mit einem Swagelok®-Rohrverschraubung basierendem *in situ*-Zelldesign



**Abbildung 6.3:** Bisher genutztes (oben) und neues (unten) *in situ*-Zelldesign

durchgeführt [84] (Abbildung 6.3 oben). Insbesondere für die Untersuchung komplexer Materialien mit einer hohen Braggreflexdichte stellt die Abdichtung mit dickem Epoxidharz (1 - 2 mm) ein limitierendes Element dar, da sie eine relativ hohe Absorption des Primärstrahls bewirkt und aufgrund ihrer amorphen Bestandteile zu einer Verstärkung des Untergrunds im Diffraktogramm führt. Des Weiteren erschwert die Größe der Zelle eine Implementierung in einen Multizellhalter. Daher wurde ein neues Zelldesign entwickelt, welches in den Abbildungen 6.3 (unten) und Abbildung 6.4 auf der nächsten Seite veranschaulicht wird. Die Zelle ist mit 100 µm dünnen Glasfenstern (Nr. 1+6) (Deckgläser aus der Mikroskopie) abgedichtet, welche mit handelsüblicher *LDPE* (engl. *low density polyethylen*)-Folie fixiert werden. Um ein luftdichtes Abschließen zu gewährleisten, muss die Folie auf etwa 180 °C erhitzt werden. Glas und Folie werden beim anschließenden Abkühlen mit einem Gewicht angedrückt. Eine korrosionsbeständige Feder (Nr. 2) gewährleistet einen konstanten Druck auf den darunter liegenden Stapel aus Elektroden, Separator und Stromableiter. Der anodenseitige Stromableiter (Gegenelektrode) besteht aus einem gelochten Nickelplättchen, auf welchem sich eine dünne Lithiumfolie als Anode befindet. Als Separatoren (Nr. 9) dienen zwei Glasfaserfilter der Firma *Whatman* (GF/D 2,7 µm). Die Kathode wurde für diese Arbeit mit einer Aluminiumfolie als Stromableiter kontaktiert (Nr. 7). Falls Materialien mit einem Redoxpotential kleiner als 1,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  untersucht werden, muss Aluminium durch ein edleres Metall, z.B. Kupfer ausgetauscht werden. Der elektrische Kontakt wird durch Schrauben realisiert, welche sich für beide Elektroden auf der Anodenseite befinden. Zur Durchkontaktierung der Kathodenschrauben werden diese mit einem Schrumpfschlauch isoliert. Die geraden Seitenflächen der neuen *in situ*-Zelle mit anodenseitigem Anschlag und die geringe Größe der Zelle ermöglichen einen schnellen präzisen Einbau und die Implementierung von Multizellhaltern.



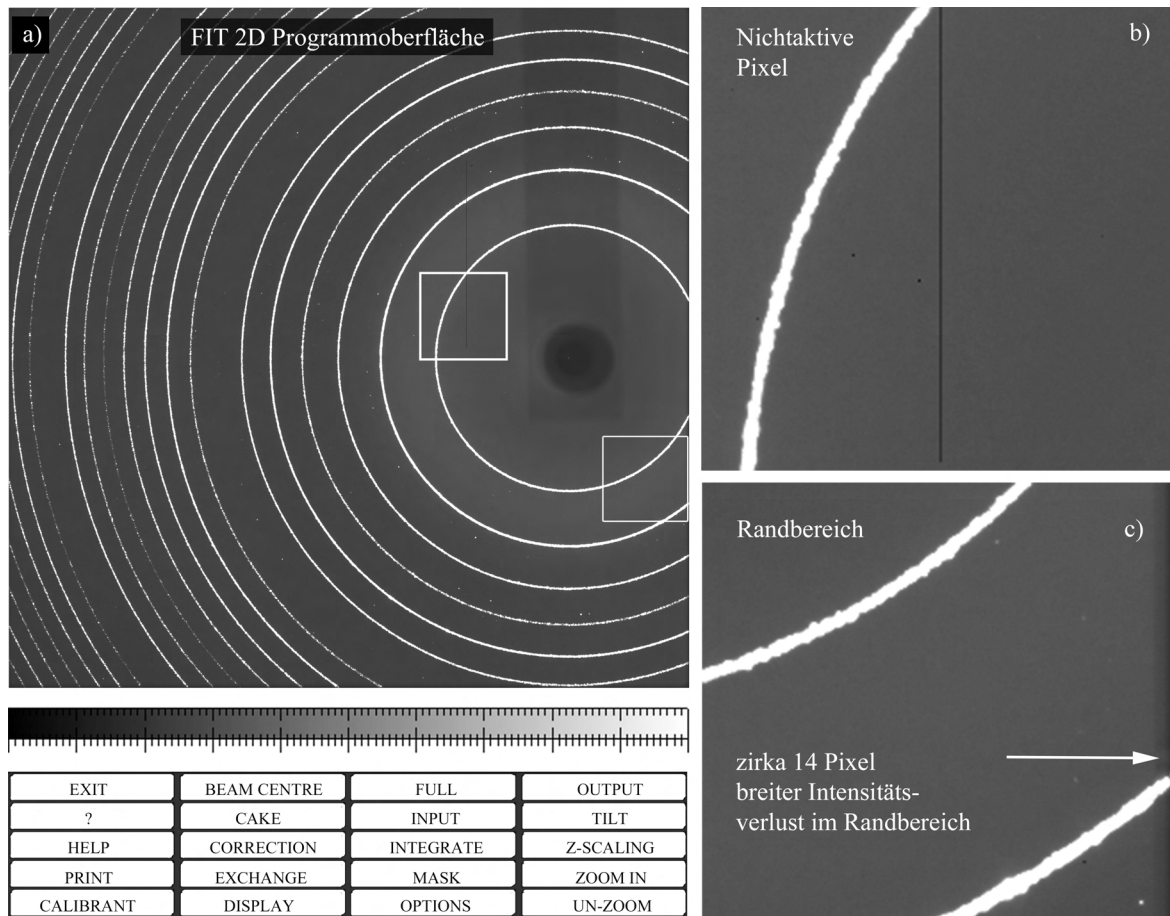
**Abbildung 6.4:** Schema des neuen *in situ*-Zellendrucks: 1), 6) 100  $\mu\text{m}$  Glasfenster, 2) Feder, 3) Dichtungsring 4) Teflonring, 5) Nickelring als Stromsammeler der Gegenelektrode, 7) Folie als Stromsammeler der Arbeitselektrode, 8) Arbeitselektrode, 9) Separator, 10) Gegenelektrode.

## 6.3 Programme zum Auswerten von 2D-Diffraktogrammen

Zur Systemkalibration und zum Integrieren der 2D-Daten wird das Programm *FIT2D* (Dr. Andy Hammersley, ESRF) [120–122] genutzt. Abbildung 6.5 auf der nächsten Seite zeigt die Programmoberfläche nach dem Laden eines 2D-Diffraktogramms. Die gebräuchlichsten Befehlsschaltflächen sind:

- **Input/Output:** Einlesen von 2D- bzw. Exportieren von 1D-Diffraktogrammen
- **Integrate:** Integrieren der 2D-Diffraktogramme
- **Cake:** Begrenzung der Integrationsbereiche
- **Calibrant:** Kalibrierung der experimentellen Geometrieparameter Detektorabstand, Strahlzentrum und Detektorverkipfung um die  $x$ - und  $z$ -Achse

Anhand bekannter Gitterparameter eines gemessenen Standardmaterials (hier genutzt:  $\text{LaB}_6$  - NIST 660a) werden die Geometrieparameter nach dem manuellen Markieren des inneren Beugungsringes automatisch ermittelt. Für jeden Detektorabstand muss *FIT2D* neu kalibriert werden. Dank der genauen Schrittmotoren erübrigt sich eine erneute Standardmessung beim Wiederanfahren eines bestimmten Detektorabstands und bereits gemessene 2D-Diffraktogramme des Standardmaterials können zur Kalibration wiederverwendet werden. Mittels der Geometrieparameter wird ein effektiver Bragg'scher Beugungswinkel  $2\theta_{\text{obs}}$  berechnet und die Daten können integriert werden [122]. Die vergrößerten Bereiche des 2D-Diffraktogramms in Abbildung 6.5 zeigen systematische Pixelfehler des 2D-Detektors.



**Abbildung 6.5:** a) *FIT2D*-Programmoberfläche; b) und c) vergrößerte Bereiche des 2D-Diffraktogramms zur Darstellung von Pixelfehler bzw. von Intensitätsverlusten im Randbereich.

So müssen bei der Integration der 2D-Daten nicht aktive Pixel bzw. Intensitätsverluste berücksichtigt werden, um Unstetigkeiten im resultierenden 1D-Diffraktogramm zu vermeiden. Dazu wird eine Maske angelegt, in welcher zu vernachlässigende Bereiche, wie die nichtaktiven Pixel oder Randbereiche definiert sind. Eine weitere Möglichkeit die Randbereiche auszuschließen besteht darin, die Größe der eingelesenen Fläche beim Einlesen der .tif-Datei entsprechend anzupassen. Empfehlenswert ist allerdings das Anlegen einer Maske, um gleichzeitig Randbereiche als auch nicht aktive Pixel auszuschließen. Während eines *in situ*-Versuchs kann die Anzahl der aufgenommenen Diffraktogramme mehrere 1000 erreichen. Ein manuelles Laden und Integrieren jedes Diffraktogramms würde mehrere Tage benötigen. Wie oben bereits angedeutet, stellt das Zuordnen der Diffraktogramme zur jeweiligen Probe eine weitere Herausforderung beim Einsatz von Multizellhaltern dar. *FIT2D* bietet die Möglichkeit der Stapelverarbeitung, wobei eine Makrodatei im ASCII Zeichensatz ausgeführt werden muss. Zum Erstellen einer solchen Datei und zur weiteren Bearbeitung der resultierenden Diffraktogramme können beispielsweise *VBA*-basierende (engl. *Visual Basic*

The screenshot shows a software window titled 'path' with the following fields and controls:

- path:** A text box containing 'F:\Ordner\insitu\_vierzellhalter\_00001.tif' and a browse button (...).
- number of files:** A text box with '1000'.
- interval:** A text box with '1'.
- integration area:** A section with four text boxes: 'x-start' (1), 'x-end' (2048), 'y-start' (1), and 'y-end' (2048).
- activate for cake - integration !:** A checked checkbox followed by four text boxes: 'start az. [degree]' (10), 'end az. [degree]' (-10), 'inner radius [pixel]' (0), and 'outer radius [pixel]' (2048). Below these is the text '"0" for beamcenter'.
- activate to include following mask file:** A checked checkbox followed by a text box containing 'F:\Ordner\P02.1\_PerkinElmer\_mask.msk' and a browse button (...).
- Create FIT2D Makro!:** A large button at the bottom center.

On the right side of the window, there is a diagram of a 2D detector pattern with concentric circles. A sector is highlighted, labeled with 'start azimuth', 'end azimuth', 'inner / outer radius', and angular markers '> 0°' and '< 0°'.

Abbildung 6.6: Programm zur Erzeugung eines *FIT2D*-Makros.

for Applications) Skriptsprachen genutzt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit erstellten VBA-Programme werden im nachfolgenden Text vorgestellt:

Die Abbildung 6.6 zeigt die Benutzeroberfläche nach dem Starten der Excel-Datei *FIT2D-Makro.xlsm*, welche dem Nutzer die Erstellung einer *FIT2D*-Makro-Datei erleichtern soll. In der oberen Zeile ist der Pfad zur ersten .tif-Datei einzufügen. Des weiteren ist die Anzahl der simultan gemessenen Proben (*interval*) und die Anzahl aller .tif-Dateien anzugeben. In dem hier gezeigten Beispiel wird die volle Fläche des aufgenommenen .tif-Bildes berücksichtigt, d.h. alle 2048 x 2048 Pixel. *FIT2D* ermöglicht eine sogenannte „Kuchen“-Integration (*Cake*-Schaltfläche in Abbildung 6.5 auf der vorherigen Seite), womit Integrationsbereiche auf dem 2D-Detektor mit Kreisausschnitten selektiert werden können. Damit können strahlrichtungsabhängige Integrationen durchgeführt werden, welche für spätere Auflösungsmessungen (Kapitel 7.6 ab Seite 70) von Bedeutung sind. Auf der Programmoberfläche sind die vier benötigten Parameter zur Definition des Kreisausschnittes veranschaulicht (Abbildung 6.6). Die voreingestellten Werte definieren beispielsweise einen Kreisausschnitt mit dem Radius von 2048 Pixel und einer Breite von 20°, wobei das Beugungszentrum als Mittelpunkt gewählt wurde. Bleibt die „Kuchen“-Integration deaktiviert, wird die volle unter *integration area* definierte Fläche für die Integration berücksichtigt. Die oben angesprochenen fehlerhaften Detektorbereiche können mit einer unter *FIT2D* erstellten Maske von der Integration ausgeschlossen werden. Die in diesem Fall eingestellte Maske berücksichtigt die in Abbildung 6.5 dargestellten nicht aktiven Pixel und Randbereiche. Nach Bestätigung der Schaltfläche *Create*

The screenshot shows a graphical user interface for a program. It features a text input field labeled 'path first .dat-file:' containing the file path 'F:\Ordner\insitu\_vierzellhalter\_00001.dat'. To the right of this field is a button with three dots. Below the path field, there are three more input fields: 'number of files:' with the value '1000', 'interval:' with the value '1', and 'progress:' with the value '0'. At the bottom of the interface are two buttons: 'START' and 'ABBRUCH'.

**Abbildung 6.7:** Programm zur Erzeugung einer Matrix aus allen .dat-Dateien.

*FIT2D Makro* wird eine .mac-Datei im selben Verzeichnis abgelegt, welche in *FIT2D* nach der Detektorkalibration als Makro gestartet werden kann. Daraufhin werden alle ausgewählten und im .tif-Format vorliegenden 2D-Diffraktogramme jeweils in ein 1D-Diffraktogramm umgerechnet und als ASCII-Datei im X-Y-Spaltenformat (in *Fullprof Ins* = 10) mit der Dateierdung „.dat“ abgelegt.

*FIT2D* erzeugt zur Beginn jeder integrierten Datei vier Kommentarzeilen, welche bei gängigen Programmen zum Darstellen von 1D-Diffraktogrammen (z.B. *Winplot2012*) Einlesefehler erzeugen. Die separate Makro *Dat-Makro.xlsm* ermöglicht das Entfernen der ersten vier Zeilen in solch eine .dat-Datei. Anhang A.1 auf Seite 139 veranschaulicht die Funktionsweise.

Zur simultanen Darstellung aller Diffraktogramme werden oft sogenannte Wasserfalldiagramme benutzt. Dafür sollten die X-Y-Daten nebeneinander in einer Matrix vorliegen, wobei die erste Spalte die Braggwinkel und alle folgenden Spalten die dazugehörigen Intensitätswerte beinhalten. Das Makro *Matrix.xlsm* (Abbildung 6.7) erzeugt eine solche Matrix aus allen .dat-Dateien. Die Intervallfunktion ermöglicht das Filtern der .dat-Dateien beim Einsatz von Multiprobenhaltern und bietet außerdem die Möglichkeit, beispielsweise nur jedes zweite Diffraktogramm in die Matrix einzubinden. Dies dient zur Vermeidung einer verzögerten Darstellung der Wasserfalldiagramme, wie sie hardwareabhängig bei älteren Computern eintreten kann. Somit können mehrere Matrizen mit verschiedenen Intervallen erzeugt und für die Wasserfalldiagramme genutzt werden, wobei eine Matrix höheren Intervalls für schnelle Übersichtsdarstellungen und die Matrix mit dem niedrigst möglichen Intervall (bei Einzelmessung = 1, bei Multiprobenhaltern = Anzahl simultan gemessener Proben) für die finale Darstellung dienen sollte. Ein entsprechendes Beispiel ist dem Anhang A.1 auf Seite 140 zu entnehmen.

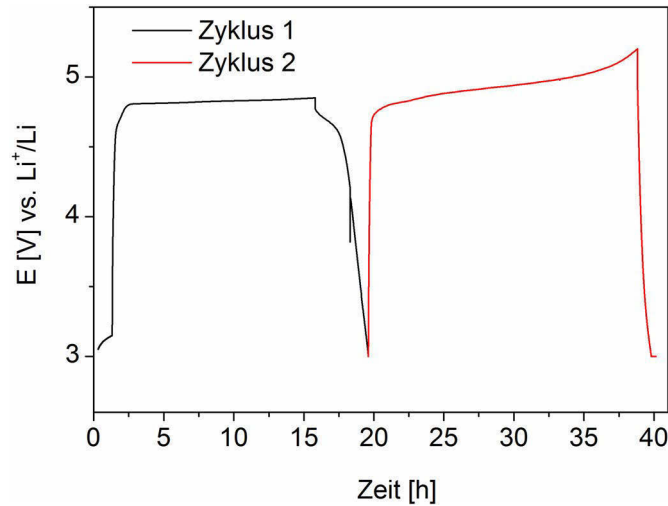


## 7 Leistungsfähigkeit des *in situ*-Messplatzes an der Beamline P02.1

Zur Evaluierung des neuen Messaufbaus diene die im Kapitel 3 vorgestellte Verbindung  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ , welche in der Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{n}$  kristallisiert und ein Einheitszellvolumen von 857 Å aufweist. Aufgrund der monoklinen Symmetrie und insbesondere wegen des großen Zellvolumens werden bei Beugungsexperimenten an diesem Material zahlreiche Reflexe im Diffraktogramm beobachtet (Gleichung 2.23 auf Seite 17 im Teil I). Die geringen Intensitäten der Bragg-Reflexe erhöhen die Bedeutung von Signal zu Untergrund und Signal zu Rauschverhältnis. Die elektrochemische Funktionsfähigkeit ist die Grundvoraussetzung für ein erfolgreiches *in situ*-Experiment und soll in diesem Kapitel neben den in Kapitel 5.1 auf Seite 41 aufgezählten Parametern untersucht werden.

### 7.1 Elektrochemische Funktionalität des neuen Zelldesigns

Für die Untersuchungen mit einer Swagelok<sup>®</sup>-Zelle (Kapitel 8) wurde eine möglichst geringe Kompositmasse eingesetzt, um einen guten elektrischen Kontakt zum Stromableiter und eine hohe elektrische Leitfähigkeit in der Elektrode zu gewährleisten. Dagegen muss die eingesetzte Materialmenge für die hier durchgeführten *in situ*-Diffraktionsexperimente auf 30 mg je Elektrode erhöht werden, damit ein ausreichend hohes Streuvolumen zur Verfügung steht. Das Komposit wurde mit ca. 18 MPa zu einem Pellet mit 8 mm Durchmesser gepresst. Wie auf Seite 48 im Kapitel 6.2 beschrieben, wurde als Stromableiter kein Aluminiumnetz, sondern eine Aluminiumfolie gewählt. Als Folge der höheren Transportwiderstände wurde die Stromrate beim galvanostatischen Zyklieren auf C/20 herabgesetzt. Überlicherweise wird bei den GCPL-Experimenten eine Spannungsauflösung von 5 mV eingestellt. Für die *in situ*-Versuche wurde dagegen ein Wert von 10 mV gewählt, um das Aufzeichnen etwaiger Potentialschwankungen auszuschließen, welche bei der Rotation des Mehrzell-Halters auftreten können. Abbildung 7.1 zeigt das Spannungs-Zeit-Diagramm nach zwei Zyklen. Während der Dauer des Experiments von ca. 40 h war die Zelle stabil und der Potentialverlauf zeigt bis auf eine Ausnahme im ersten Zyklus keinerlei Unregelmäßigkeiten. Diese Langzeitstabilität ist nicht nur bei derartigen Niederstromexperimenten notwendig, bei welchen ein Ladezyklus ver-

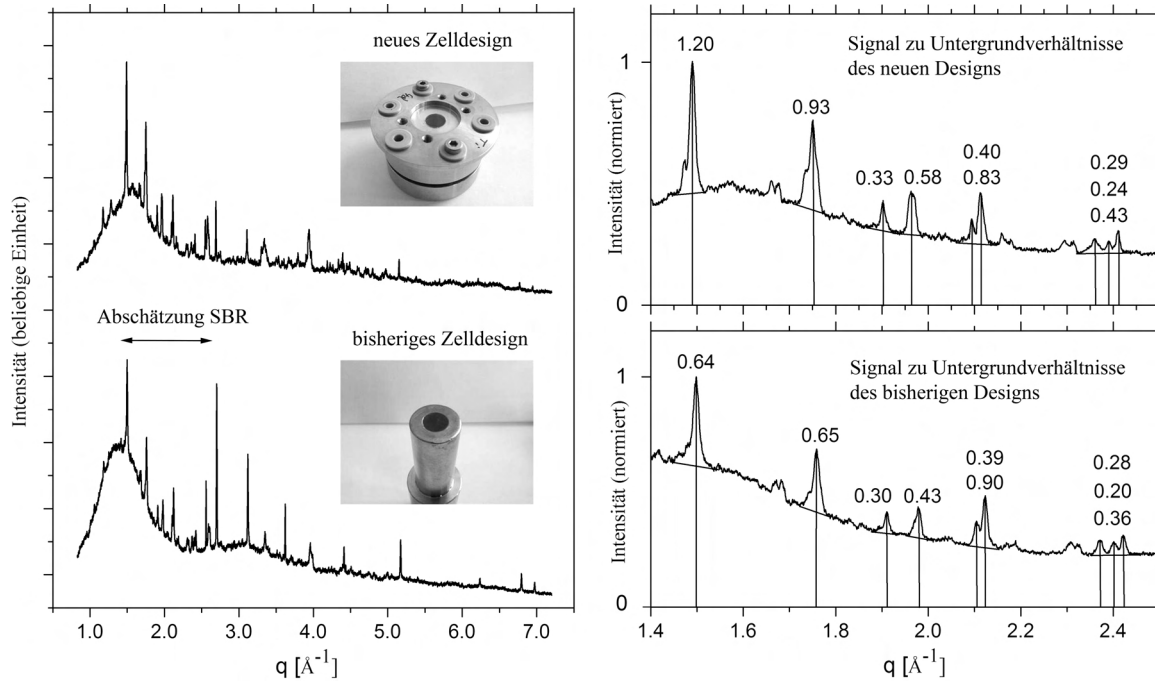


**Abbildung 7.1:** Elektrochemisches Verhalten des  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposits in der neuen *in situ*-Zelle.

gleichsweise lange andauert. Auch Hochstromexperimente können mehrere Stunden benötigen, wenn z.B. das Ermüdungsverhalten in Abhängigkeit von der Zyklenzahl untersucht wird. Grundsätzlich eignet sich das Zelldesign für bedeutend höhere Lade- bzw. Entladeraten, wie beispielsweise die Arbeiten von Yavuz an Hochvoltspinnellen zeigen [123]. Auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit (Deinterkalationsvermögen, Reversibilität) des LISICONs in der *in situ*-Zelle wird im Kapitel 11.1 ab Seite 105 näher eingegangen. Grundsätzlich ist die elektrochemische Leistungsfähigkeit des neuen *in situ*-Zelldesigns mit den später erläuterten Swagelok<sup>®</sup>-Zellexperimenten (Kapitel 8 ab Seite 79) vergleichbar, womit die grundsätzliche Funktionalität der Zelle bestätigt werden kann.

## 7.2 *In situ*-Synchrotron-Pulver-Diffraktion mit dem neuen Messaufbau

Eine vollständige (d.h. inkl. Pellet, Separator, Stromableiter, etc.) alte und neue *in situ*-Zelle wurde an der Beamline B2 vermessen. Dabei kamen jeweils 30 mg des  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposits in Form eines Pellets (Durchmesser 8 mm) zum Einsatz. An dem Messplatz B2 ist die maximale Messzeit pro Diffraktogramm durch die Sättigung des OBI Detektors limitiert und betrug in diesem Fall 40 Minuten. Abbildung 7.2 zeigt die resultierenden Diffraktogramme. Zur Vergleichbarkeit mit dem Messplatz P2.01 wurden alle Diffraktogramme in



**Abbildung 7.2:** Diffraktogramme des Chrom-LISICON-Komposits in der bisherigen (unten) und in der neuen (oben) *in situ*-Zelle mit Abschätzung des Signal- zu Untergrundverhältnisses

Abhängigkeit des Betrags des Beugungsvektors gemäß folgender Beziehung aufgetragen:

$$q = \frac{4\pi \cdot \sin(\theta)}{\lambda} \quad (7.1)$$

$$\lambda_{P2.01} = 0,20680 \text{ \AA}$$

$$\lambda_{B2} = 0,68808 \text{ \AA}$$

Bei beiden Zellen tritt ein erhöhter Untergrund im Bereich bis  $2,5 \text{ \AA}^{-1}$  auf, welcher bei dem bisherigen Zelldesign stärker ausgeprägt ist. In Kapitel 7.3 wird geklärt, in welchem Maß die einzelnen Zellkomponenten zum Untergrund beitragen. Für die erfolgreiche Verfeinerung eines Strukturmodells ist das Signal- zu Untergrundverhältnis entscheidend. Als Signal kann die Fläche unterhalb eines Braggreflexes abzüglich des Untergrundes angesehen werden. Die Breite des Reflexes wird durch das Auflösungsvermögen des Diffraktometers und durch Mikrostruktureffekte der durchstrahlten Probe bestimmt. In dem Bereich  $q = 1,4 - 2,5 \text{ \AA}^{-1}$  treten ausschließlich Reflexe des Aktivmaterials  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  auf, womit die Breiten eines bestimmten Reflexes als identisch angenommen und das Signal vereinfacht durch die maximale Intensität des jeweiligen Reflexes beschrieben werden kann. Für ausgewählte Reflexe (siehe Abbildung 7.2 rechts) wurde das Signal- zu Untergrundverhältnis gemäß Gleichung 7.2 auf der nächsten Seite ermittelt:

**Tabelle 7.1:** Quantitative Abschätzung des Signal- zu Untergrundverhältnisses.

Bisheriges Design				Neues Design			Neues/Bisheriges Design
$q$	$I_U$	$I_{max}$	$SBR$	$I_U$	$I_{max}$	$SBR$	
1,498	0,61	1,00	0,64	0,46	1,00	1,20	1,9
1,759	0,41	0,68	0,65	0,39	0,75	0,93	1,4
1,910	0,32	0,42	0,30	0,31	0,41	0,33	1,1
1,978	0,30	0,43	0,43	0,29	0,46	0,58	1,3
2,103	0,26	0,37	0,39	0,25	0,35	0,40	1,0
2,125	0,26	0,49	0,90	0,25	0,48	0,92	1,0
2,371	0,23	0,29	0,28	0,21	0,27	0,29	1,1
2,401	0,23	0,27	0,20	0,21	0,26	0,24	1,2
2,421	0,23	0,31	0,36	0,21	0,30	0,43	1,2

$$SBR = \frac{I_{max} - I_{Untergrund}}{I_{Untergrund}} \quad (7.2)$$

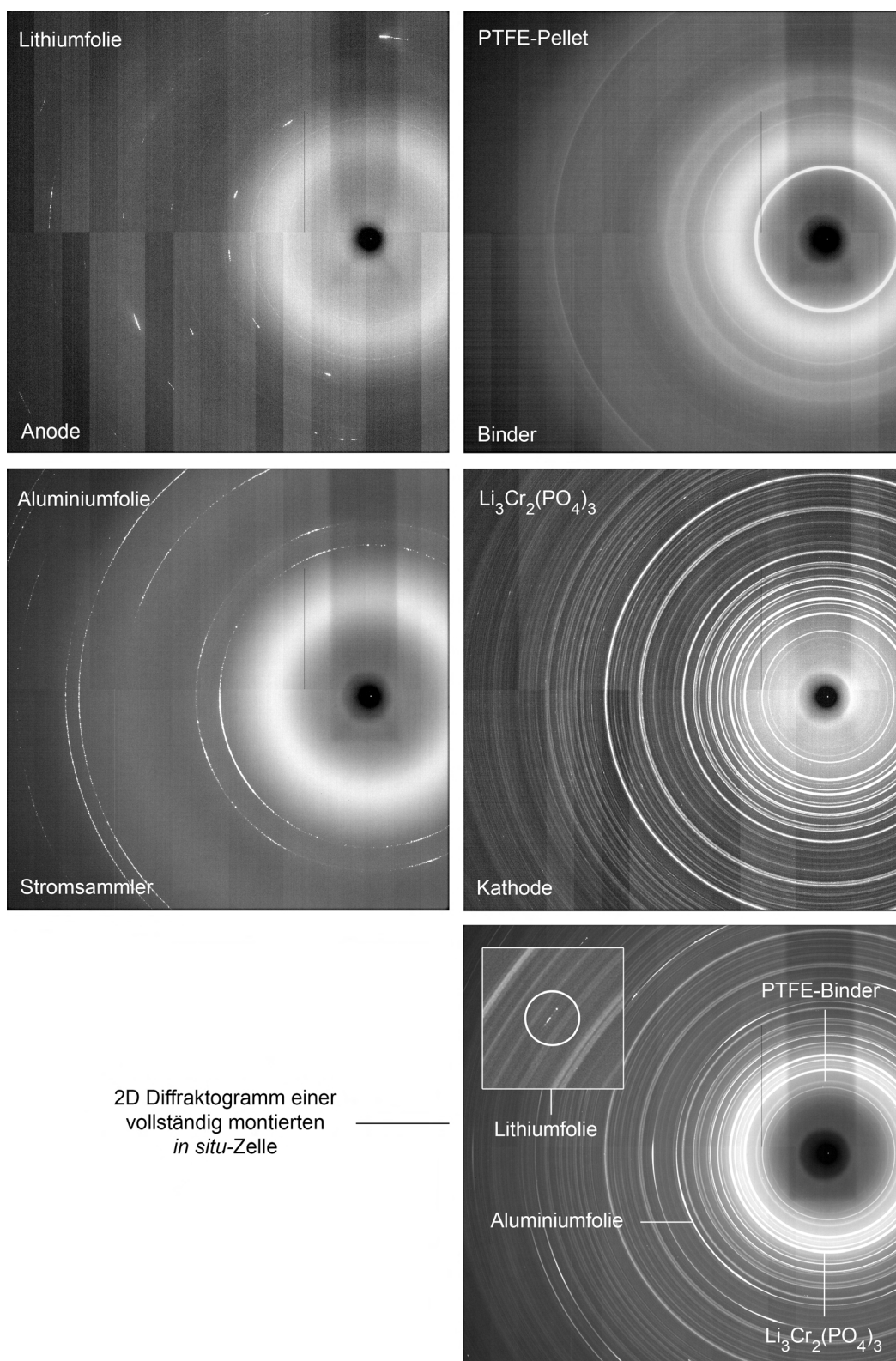
Die Ergebnisse werden in Tabelle 7.1 zusammengefasst, wobei die letzte Spalte das  $SBR$ -Verhältnis beider Zellkonstruktionen zeigt. Besonders bei geringen  $q$ -Werten bis  $2 \text{ \AA}^{-1}$  wurden mit dem neuen Zelldesign bis zu 1,9 fach höhere Signal- zu Untergrundverhältnisse ermittelt. In  $q$ -Bereichen bis  $2,5 \text{ \AA}^{-1}$  ist das verbesserte Signal- zu Untergrundverhältnis signifikant, wenn auch die Unterschiede nicht mehr so stark ausgeprägt sind. Beim elektrochemischen Zyklieren von Batterieelektrodenmaterialien können neue Phasen oder Überstrukturen gebildet werden, deren Braggreflexintensität sehr gering ist und die oft nur in Bereichen kleiner Braggwinkel identifiziert werden können. Als Beispiel sei hier das Entstehen einer Überstruktur beim Zyklieren von lithiumreichem Schichtoxid  $\text{Li}_{1,2}\text{Co}_{0,13}\text{Ni}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}\text{O}_2$  genannt, deren Hauptreflexe in  $q$ -Bereichen bis  $2,5 \text{ \AA}^{-1}$  zu erwarten sind [124].

Die für die DORIS III genutzte vollständige zusammengebaute neue *in situ*-Zelle wurde ebenfalls an der PETRA III, P02.1 vermessen. In Abbildung 7.3 auf Seite 58 ist das dazu gehörige 2D-Diffraktogramm zu sehen. Die Messzeit betrug 120 s. Zusätzlich wurden alle Komponenten separat gemessen. Die resultierenden 2D-Diffraktogramme sind ebenfalls in der Abbildung 7.3 dargestellt. Somit können durchgängigen Ringe dem polykristallinen  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Pulver bzw. dem PTFE-Binder zugeordnet werden. Texturierte Materialien, wie die als Stromableiter eingesetzte gewalzte Aluminiumfolie und die Lithiumanode führen zu unterbrochenen Ringen. Obwohl die Lithiumfolie bedeutend dicker ist als die Aluminiumfolie, werden dank des geringen Streuquerschnitts von Lithium nur sehr schwache Intensitäten im Beugungsmuster gemessen. Im 2D-Diffraktogramm der vollständigen Zelle äußert sie sich nur noch durch helle Punkte, wie der vergrößerte Ausschnitt im 2D-Diffraktogramm der vollständigen *in situ*-Zelle zeigt. Mittels des im Kapitel 6.3 auf Seite 49 beschriebenen Programms FIT2D kann das 2D-Diffraktogramm vollständig oder partiell integriert und

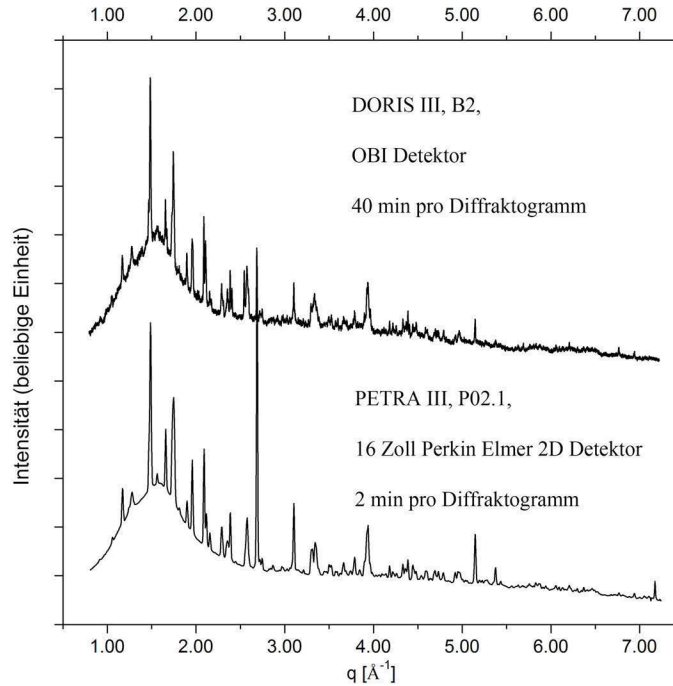
durch ein 1D-Diffraktogramm dargestellt werden. Der Einfluss der sogenannten „Kuchen“-Integration auf das Auflösungsvermögen und den detektierbaren  $q$ -Bereich wird im Kapitel 7.6 beschrieben. Auf die Rietveldverfeinerung des Strukturmodells einer vollständigen montierten *in situ*-Zelle wird im Kapitel 11.2 eingegangen.

Abbildung 7.4 auf Seite 59 stellt die 1D-Diffraktogramme beider Messplätze gegenüber. Die Messzeit an der B2 betrug 40 min. Die Intensität des B2-Diffraktogramms wurde auf das Niveau des P2.01-Diffraktogramms angepasst, wofür der stärkste Reflex bei  $1,5 \text{ \AA}^{-1}$  maßgebend war. Das P2.01-Diffraktogramm erscheint bedeutend glatter, wobei auf eine Quantifizierung der B2-Signalqualität im Vergleich zur P02.1 an dieser Stelle verzichtet wurde. Generell ist ein Vergleich zwischen der Beamline B2 und der P02.1 schwierig, da unterschiedliche Detektoren verwendet wurden. So stellt der OBI einen 1D-Detektor dar, mit welchem prinzipiell keine so gute Signalqualität wie mit einem 2D-Detektor erzielt werden kann. Wie spätere Messungen bestätigen, können mit dem OBI-Detektor jedoch sehr gute instrumentellen Auflösung erzielt werden [98].

In Abhängigkeit vom untersuchten Material kann ein *in situ*-Experiment mehrere Tage benötigen, vorausgesetzt man verfügt über das bereits geprüfte stabile Zelldesign und es bestehen konstante Strahlbedingungen. Der P02.1-Messplatz ermöglicht tagelange voll automatische Messungen. Im Teil IV dieser Arbeit werden die strukturellen Änderungen während des Zyklierens von  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  erörtert. Auf Seite 111 wird beispielsweise ein Ausschnitt aus mehr als 600 Diffraktogrammen gezeigt, welche während des elektrochemischen Zyklierens von  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  gemessen, mit den bereits beschriebenen Programmen integriert und als „Wasserfalldiagramm“ zusammengesetzt wurden. Das gesamte Experiment dauerte annähernd 40 Stunden. Bis auf geringfügige Intensitätsverluste während des ersten Entladezyklus können keine Unregelmäßigkeiten im Diffraktogramm beobachtet werden, welche die sequenzielle Verfeinerung aller Strukturmodelle erschwert hätten. Die Strahlstabilität ermöglichte eine genaue Beobachtung der strukturellen Änderungen, welche während des elektrochemischen Zyklierens auftreten.



**Abbildung 7.3:** 2D-Diffraktogramme aller beteiligten Komponenten nach einer Einzelmessung und 2D-Diffraktogramm einer vollständig montierten *in situ*-Zelle.



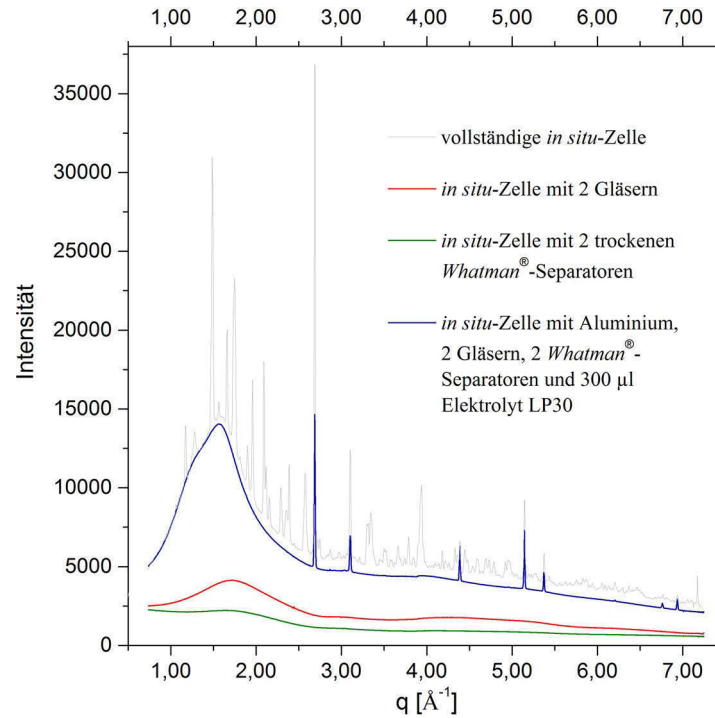
**Abbildung 7.4:** 1D-Diffraktogramme einer vollständig montierten *in situ*-Zelle – gemessen an beiden Messplätzen.

## 7.3 Beiträge zum Untergrund

Im vorangegangenen Kapitel wurde auf den erhöhten Untergrund bei geringen  $q$ -Werten hingewiesen. Die neue *in situ*-Zelle kann komplett in alle Einzelteile einschließlich der Abdichtungen und der Stromableiter zerlegt werden. Dies ermöglicht eine systematische Charakterisierung der Untergrundbeiträge im beobachteten Diffraktogramm. Die dafür nötigen Messungen wurden an der Beamline P2.01 durchgeführt. Die Diffraktogramme von teilweise zusammengebauten Zellen wurden mit dem Diffraktogramm der vollständigen *in situ*-Zelle verglichen (siehe Abbildung 7.5 auf der nächsten Seite). Der Untergrund  $U$  wurde in zwei Bereichen zwischen  $0,8$  und  $2,5 \text{ Å}^{-1}$  bzw. zwischen  $0,8$  und  $7,2 \text{ Å}^{-1}$  gemäß folgender Gleichung abgeschätzt:

$$U_m = \sum_{m=1}^n \frac{I_m + I_{m+1}}{2} \cdot (q_{m+1} - q_m). \quad (7.3)$$

Im Falle eines Diffraktogramms mit 100 % amorphen Anteilen (z.B. Separator oder Glas) ist  $n$  gleich der Anzahl der Messpunkte. Bei Streubeiträgen kristalliner Materialien ist dagegen  $n$  gleich der Anzahl der verfeinerten Untergrundpunkte im jeweiligen Strukturmodell.  $I_i$  bzw.  $I_{i+1}$  repräsentiert die verfeinerten Untergrundintensitäten. Im amorphen Fall sind die beobachteten Intensitäten einzusetzen. Veranschaulicht stellt diese vereinfachte Prozedur eine Aufsummierung möglichst vieler Rechtecke dar. Auf diese Weise ist es möglich, den Untergrund eines jeden Diffraktogramms schnell und einfach abzuschätzen. Die Ergebnisse sind in



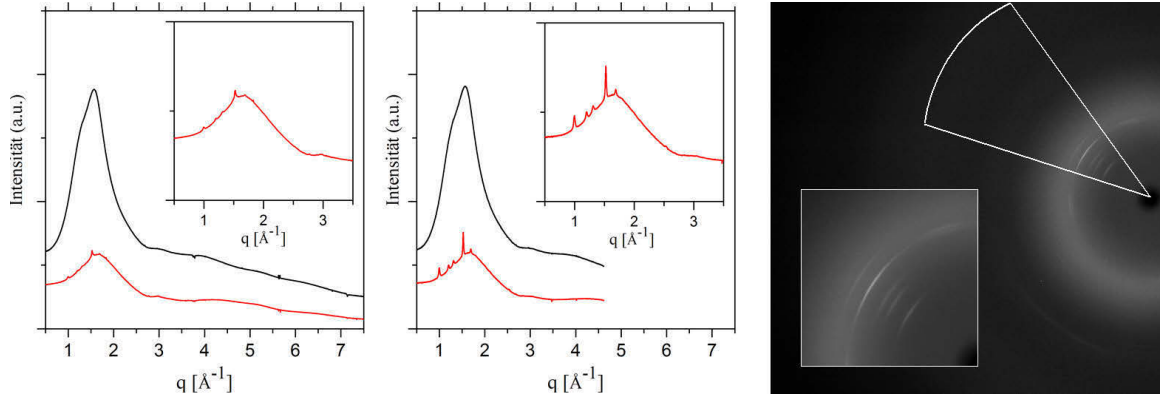
**Abbildung 7.5:** Diffraktogramme zum Abschätzen der Untergrundanteile, Messzeit: 2 min, Ausleseintervall: 1 s.

Tabelle 7.2 dargestellt. Den größten Anteil zum erhöhten Untergrund bei geringen  $q$ -Werten liefert der Elektrolyt mit 42 % und die zwei Gläser mit 33 %. Mit 20 % tragen die Separatoren relativ wenig zum Untergrund bei. Indirekt ist der Anteil des Separators aber höher einzuschätzen – bestimmt dessen Aufnahmefähigkeit doch die Menge an durchstrahlten Elektrolyt. So wurde in einer zweiten Messung ein *Whatman*®- mit einem *Celgard*®-Separator verglichen. Letzterer ist für Lithiumionenbatterien zertifiziert und kommerziell erhältlich. Jeweils wurden zwei Separatoren in einer *in situ*-Zelle verbaut, wobei diese, wie im Kapitel 6.2 beschrieben, mit zwei Gläsern abgedichtet wurde. Beiden Zellen wurde die gleiche Menge an Elektrolyt (500 µl) beigelegt. Die Messzeit betrug zwei Minuten. Die resultierenden Diffraktogramme sind in Abbildung 7.6 gegenübergestellt. Im Allgemeinen kann ein bedeu-

**Tabelle 7.2:** Abschätzung der Untergrundanteile.

Diffraktogramm	$q = 0,8 \text{ \AA}^{-1} - 2,5 \text{ \AA}^{-1}$	$q = 0,8 \text{ \AA}^{-1} - 7,2 \text{ \AA}^{-1}$
vollständige Zelle	100 %	100 %
Zelle mit Aluminium, zwei Gläsern, zwei Separatoren und 300 µl Elektrolyt	20 %	20 %
Zelle mit zwei Gläsern	33 %	33 %
Zelle mit zwei trockenen Separatoren	95 %	90 %
berechnet: Zelle mit 300 µl Elektrolyt	42 %	37 %



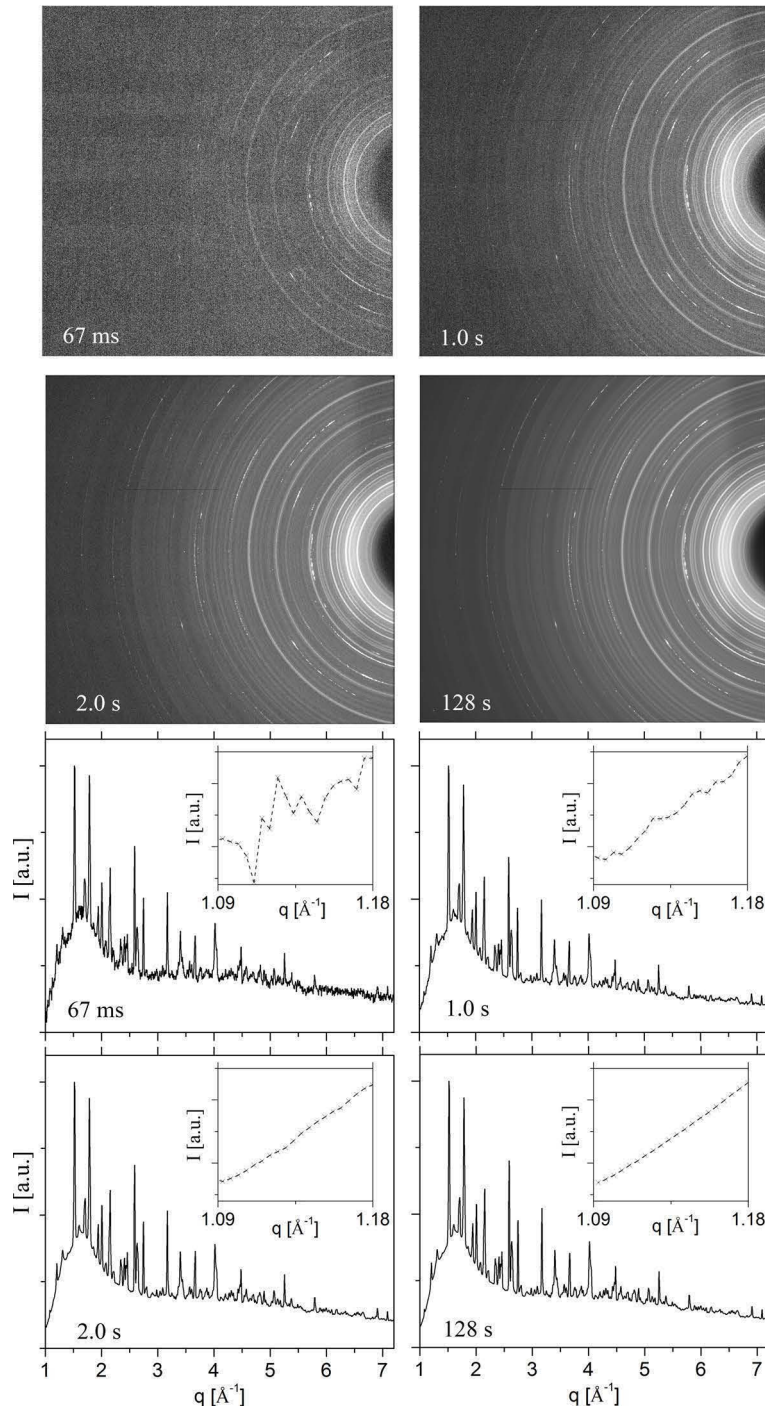


**Abbildung 7.6:** Diffraktogramme nach „Vollintegration“ (links) und „Kuchen“-Integration (mitig), jeweils schwarz: 2 x Glas, 2 x *Whatman*® + Elektrolyt, rot: 2 x Glas, 2 x *Celgard*® + Elektrolyt. Rechts: 2D-Diffraktogramm: 2 x Glas, 2 x *Celgard*® + Elektrolyt, wobei der gewählte Bereich für die „Kuchen“-Integration markiert ist und auffällige Reflexe vergrößert dargestellt sind.

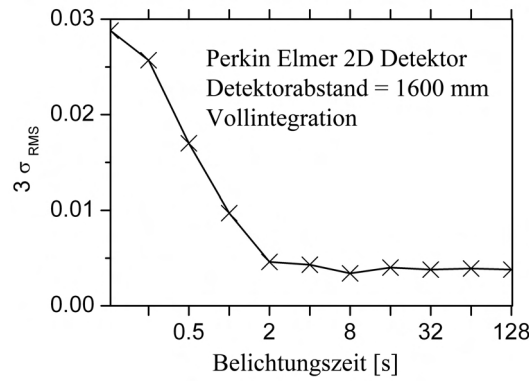
tend reduzierter Untergrund bei den *Celgard*®-Separatoren beobachtet werden, was auf eine geringere Elektrolytaufnahmefähigkeit zurückzuführen ist. Überflüssiger Elektrolyt sammelt sich im unteren Teil der Zelle und wird nicht mehr vom Primärstrahl getroffen. Dies stellt ein Problem beim *in situ*-Experimenten mit dem Mehrzellhalter dar. Überflüssiger Elektrolyt kann beim Rotieren des Halters wieder vom Primärstrahl getroffen werden, was zu unterschiedlichen Untergrundintensitäten führt. Gemäß Gleichung 7.3 auf Seite 59 betrug der Anteil 37 % gegenüber den üblicherweise eingesetzten *Whatman*®-Separatoren. In dem 2D-Diffraktogramm der in Elektrolyt getränkten *Celgard*®-Separatoren können Braggreflexe beobachtet werden, welche auf eine stark texturierte kristalline Struktur hinweisen. Berücksichtigt man während der Integration die volle Detektorfläche, so fallen diese Reflexe im resultierenden 1D-Diffraktogramm nur schwach ins Gewicht (linkes rotes 1D-Diffraktogramm in Abbildung 7.6). Wie das nächste Kapitel zeigt, kann es zweckmäßig sein, nur Ausschnitte der Detektorfläche für die Integration zu berücksichtigen. Wählt man beispielsweise einen Ausschnitt in der Form eines Kuchenstücks mit einem eingeschlossenen Winkel von zirka 45 ° (schematisch eingezeichnet in das 2D-Diffraktogramm der *Celgard*®-Messung), so wird die Intensität der charakteristischen Braggreflexe im resultierenden 1D-Diffraktogramm entsprechend verstärkt (mittleres rotes 1D-Diffraktogramm). Andere Autoren berichten ebenfalls von Braggreflexen des *Celgard*®-Separators, bezogen diese allerdings nicht in die Strukturmodellverfeinerung ein [78]. Laut dem Hersteller handelt es sich beim *Celgard*®-Material um ein Gemisch aus Polyethylen und Polypropylen. Eine Strukturcharakterisierung ist aufgrund der geringen Anzahl an beobachteten Reflexen nicht möglich, was eine Verwendung des *Celgard*®-Separators für *in situ*-Beugungsexperimente an komplexen Strukturen mit anschließender Strukturmodellanpassung ausschließt.

## 7.4 Zeitauflösung und Diffraktogrammqualität

Die in Kapitel 7.2 genannte Messzeit von zwei Minuten kann weiter reduziert werden. So liegt die minimale vom Detektor unterstützte Belichtungszeit bei 65,5 ms. Im allgemeinen verringern geringere Messzeiten die Diffraktogrammqualität. In diesem Kapitel soll abgeschätzt werden, in welchem Bereich die bestmögliche Zeitauflösung an der Beamline P02.1 mit 2D-Detektor für die *in situ*-Charakterisierung von Batteriematerialien liegt. Dafür wurde erneut eine *in situ*-Zelle wie in Kapitel 7.1 beschrieben zusammengebaut. Als Aktivmaterial diente wiederum  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ , was vermischt mit 10 % (w/w) Kohlenstoff und 10 % (w/w) PTFE-Binder als Komposit eingesetzt wurde. Der Detektorabstand wurde auf 1600 mm eingestellt. Die Belichtungszeiten lagen zwischen 67 ms und 120 s und wurden stets verdoppelt (67 ms, 125 ms, 250 ms, ... , 60 s, 120 s). An jede Messung schließt sich ein Auslesevorgang von 65,5 ms an. Entscheidend für die Zählstatistik sind die Größen der Lochblenden bei 0,7 m und 1,4 m (Vergleich 6.1 auf Seite 46). Beide wurden hierfür auf einen mittleren Wert von  $1,0 \times 1,0 \text{ mm}^2$  eingestellt. Die Abbildung 7.7 auf der nächsten Seite spiegelt vier ausgewählte 2D- und die dazugehörigen 1D-Diffraktogramme nach Vollintegration wider. Der Bereich zwischen  $1,09$  und  $1,18 \text{ \AA}^{-1}$  ist vergrößert dargestellt. Selbst bei einer Messzeit von 67 ms sind im Diffraktogramm die Hauptreflexe von  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  klar erkennbar. Erst bei einer Messzeit von weniger als einer Sekunde kann ein merkliches Rauschen im Untergrund festgestellt werden. In Bereichen hoher Reflexdichte führt Rauschen bzw. eine geringe Zählstatistik zu Konvergenzproblemen in nachfolgenden Strukturmodellverfeinerungen, da sich die Reflexe nicht mehr vom Untergrundrauschen abheben bzw. Störsignale fälschlicherweise als Braggintensität modelliert werden. Zur quantitativen Abschätzung des Rauschens wurden die Messpunkte des genannten reflexfreien Bereichs durch eine Regressionsgerade beschrieben. Die dreifache Standardabweichung der Differenz zwischen den Messwerten und den dazugehörigen Werten auf der Regressionsgerade wird als Maß für das Rauschen definiert. Die Ergebnisse sind in einem Diagramm in Abbildung 7.8 auf Seite 64 dargestellt. Damit kann gezeigt werden, dass sich die Diffraktogrammqualität hinsichtlich der Zählstatistik im Falle der Vollintegration und bei 1600 mm Detektorabstand durch längere Messzeiten als zwei Sekunden nicht mehr verbessern lässt. Das verbleibende Rauschen wird einem elektronischen Rauschen beim Auslesevorgang zugeschrieben. Im Falle der „Kuchen“-Integration sind die Ergebnisse entsprechend der für die Integrations genutzten Detektorfläche anzupassen. Basierend auf der Definition der Standardabweichung skaliert das Rauschen mit dem Reziprok aus der Quadratwurzel der genutzten Detektorfläche. Wird beispielsweise ein Kreissegment gewählt, welches  $1/3$  der eigentlichen Detektorfläche einnimmt, so ist ein um zirka 70 % erhöhtes Rauschen zu erwarten. Gleichmaßen skaliert die notwendige Zeit bis zum Erreichen des Rauschminimums mit der genutzten Detektorfläche und würde in dem gewählten Beispiel statt bei zirka zwei Sekunden zwischen drei und vier Sekunden liegen. Messzeiten im Sekunden- bzw. sogar Millisekundenbereich stellen Spitzenwerte im Ver-



**Abbildung 7.7:** 2D-Diffraktogramme einer vollständigen *in situ*-Zelle und die dazugehörigen 1D-Diffraktogramme nach Vollintegration. Detektorabstand = 1600 mm, Messzeiten wie angegeben. Zwischen  $1,08$  und  $1,18 \text{ \AA}^{-1}$  werden keine Braggreflexe beobachtet, weshalb dieser Bereich für die Quantifizierung der Diffraktogrammqualität genutzt wurde (siehe Abbildung 7.8 auf der nächsten Seite). Blendengrößen:  $1,0 \times 1,0 \text{ mm}^2$ .



**Abbildung 7.8:** Untergrundrauschen in den 1D-Diffraktogrammen zwischen  $q = 1,09$  und  $1,18 \text{ \AA}^{-1}$  Abhängigkeit von der Belichtungszeit des genutzten 2D-Perkin-Elmer-Detektors an der Beamline P02.1.

gleich zu anderen internationalen Messplätzen dar und ermöglichen völlig neuartige *in situ*-Beugungsexperimente. Mit sekundenschnellen Messzeiten können detaillierte strukturelle Untersuchungen an Hochstromelektroden durchgeführt werden, bei welchen ein Entladeprozess mit Strömen bis zu 100 C [91] in weniger als einer Minute abgeschlossen sein kann. Möchte man lediglich die Veränderung der Gitterparameter oder Phasenübergänge beobachten, so kann selbst bei einer Messzeit im Millisekundenbereich eine ausreichend gute Zählstatistik erwartet werden. So könnte man dynamische Messungen durchführen und beispielsweise die „Strukturanwort“ auf impulsartige Lade- bzw. Entladeströme untersuchen, wie sie im realen Batteriebetrieb oft vorkommen. Bisher nicht untersuchte strukturelle Phänomene können aufgedeckt und zur fortlaufenden Optimierung neuartiger Elektroden genutzt werden. Jedoch sind weitere Evaluierungen bzw. Messplatzmodifikationen notwendig. So fiel bei Messungen hochsymmetrischer kristalliner Materialien (z.B.  $\text{LaB}_6$ ) ein „Nachleuchten“ des Detektors über mehrere Sekunden auf, was insbesondere bei sequenziellen Messungen kritisch wäre. Des Weiteren sind die maximalen Datenströme abzuschätzen. Ein 2D-Diffraktogramm wird in einer 16 mb großen .tif-Datei abgespeichert. Bei einer zeitlichen Auflösung von 67 ms ist ein Datenstrom von ca. 120 mb/s bzw. ca. 3,5 GB/min zu erwarten. Die lokalen Netzwerke, wie auch die Computerkomponenten müssen entsprechend angepasst werden. Beispielsweise sind gängige magnetscheibenbasierte Festplatten mit durchschnittlichen Transferraten von 150 mb/s durch sogenannte SSD-Festplatten mit schnellen Flashspeichern (bis ca. 500 mb/s) zu ersetzen.

## 7.5 Detektierbarer $q$ - bzw. $2\theta$ -Bereich

Der Erfolg einer Strukturmodellverfeinerung hängt vom Verhältnis der Anzahl verfeinerter Parameter zur Anzahl der beobachteten Reflexe ab und sollte nach Massa bzw. Hill mindestens 1:7 betragen [24, 34]. Die zu erwartende Anzahl der beobachteten Reflexe wurde bereits

im Grundlagenteil mittels Gleichung 2.23 auf Seite 17 beschrieben. Wie in diesem Abschnitt hergeleitet wird, sind an der Beamline P02.1 bei der festen Wellenlänge von  $0,2068 \text{ \AA}$  und bei Detektorabständen  $> 700 \text{ mm}$  Braggwinkel von  $\theta < 20^\circ$  zu erwarten, womit in der Gleichung 2.23 auf Seite 17 der Sinus gleich dem Betrag des Winkels in Bogenmaß gesetzt werden kann. Umgestellt nach  $2\theta$  ergibt sich:

$$2\theta = 2\lambda \cdot \sqrt[3]{\frac{3N \cdot Q}{32\pi \cdot V}}. \quad (7.4)$$

Dabei stellt  $V$  das Volumen der Einheitszelle in  $\text{\AA}^3$  dar,  $\lambda$  die benutzte Wellenlänge in  $\text{\AA}$ ,  $\theta$  den Winkelbereich im Diffraktogramm und  $Q$  das Produkt aus durchschnittlicher Reflexmultiplizität und Anzahl der Atome pro Elementarzelle. Ist  $Q$  nicht bekannt, kann die Reflexanzahl in Abhängigkeit von  $2\theta$  nach einer Strukturmodellberechnung mittels üblicher Programme wie *FullProf* bestimmt werden. Besonders in hohen  $q$ -Bereichen kann es zu einer Überlagerung zahlreicher Reflexe kommen, was die effektive Anzahl „beobachteter“ Reflexe in Pulverdiffraktogrammen verringert. Dies ist bei den nachfolgenden Diskussionen stets zu berücksichtigen.

Für sogenannte *PDF*-Messungen (engl. ***pair distribution function***) ist ein möglichst hoher  $q$ -Bereich und ein entsprechend kleiner Detektorabstand einzustellen. Wie im nachfolgenden Kapitel 7.6 noch genauer erläutert wird, verringert sich die instrumentelle Auflösung mit kleiner werdendem Detektorabstand. Ein zu hoher Detektorabstand führt wiederum zu einer ungenügenden Anzahl an Reflexen. Entsprechend ist eine Grenze für den einzustellenden Detektorabstand abzuschätzen.

Der detektierbare  $2\theta$ - bzw.  $q$ -Bereich hängt von den Detektorgeometrien, der Ausrichtung des Detektors und den Integrationstechniken ab. Wie im vorangegangenen Kapitel bereits erwähnt, kann man in dem Programm *FIT2D* zwischen Vollintegration und sogenannter „Kuchen“-Integration wählen, welche zusammen mit den Detektorgeometrieparametern in Abbildung 7.9 auf Seite 67 veranschaulicht werden. Bei der erst genannten wird die volle Detektorfläche berücksichtigt und die maximalen  $2\theta$  bzw.  $q$ -Bereiche können mittels den aus einer  $\text{LaB}_6$ -Kalibriermessung bestimmten Geometrieparametern berechnet werden (Kalibrierung durch *FIT2D*: siehe Kapitel 6.3 auf Seite 49, benötigte Geometrieparameter: siehe Abbildung 7.9 oben links und unten links auf Seite 67). Die dafür nötigen Gleichungen sind mittels trigonometrischer Gesetze herleitbar:

$$s^* = 0,2 \cdot \sqrt{s_x^2 + s_z^2} \quad (7.5)$$

$$\tan(2\theta) = \frac{0,2 \cdot \sqrt{s_x^2 + s_z^2}}{d} \quad (7.6)$$

$$2\theta_{\max} = \arctan\left(\frac{0,2 \cdot \sqrt{s_x^2 + s_z^2}}{d}\right) \quad (7.7)$$

$$q_{\max} = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin\left\{0,5 \cdot \arctan\left(\frac{0,2 \cdot \sqrt{s_x^2 + s_z^2}}{d}\right)\right\}. \quad (7.8)$$

Bei der „Kuchen“-Integration wird ein Kreisausschnitt mit dem Radius  $r$  selektiert, womit die beiden letzten Gleichungen vereinfacht dargestellt werden können:

$$2\theta_{max} = \arctan\left(\frac{0,2 \cdot r}{d}\right) \quad (7.9)$$

$$q_{max} = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin\left\{0,5 \cdot \arctan\left(\frac{0,2 \cdot r}{d}\right)\right\}. \quad (7.10)$$

$s^*$ [mm]	:	maximaler Abstand auf dem Detektor zwischen Beugungszentrum und Detektorecke
$s_x, s_z$ [Pixel]	:	maximaler Abstand auf dem Detektor zwischen Strahlzentrum und horizontalem bzw. vertikalem Detektorrand
$r$ [Pixel]	:	Radius des Kuchenausschnitts
$\theta_{max}$ [°]	:	höchster detektierbare Braggwinkel
$q_{max}$ [Å]	:	höchster detektierbare $q$ -Bereich
$\lambda$	:	0,2068 Å

Der Faktor 0,2 berücksichtigt die Pixelgröße von 200 µm. Da oft ein gewünschter  $2\theta$ - bzw.  $q$ -Bereich gegeben ist und der dafür nötige Detektorabstand gesucht wird, können die Gleichungen 7.7 und 7.8 bzw. 7.9 und 7.10 entsprechend umgestellt werden. Für die Vollintegration gilt:

$$d = \frac{0,2 \cdot \sqrt{s_x^2 + s_z^2}}{\tan(2\theta_{max})} \quad (7.11)$$

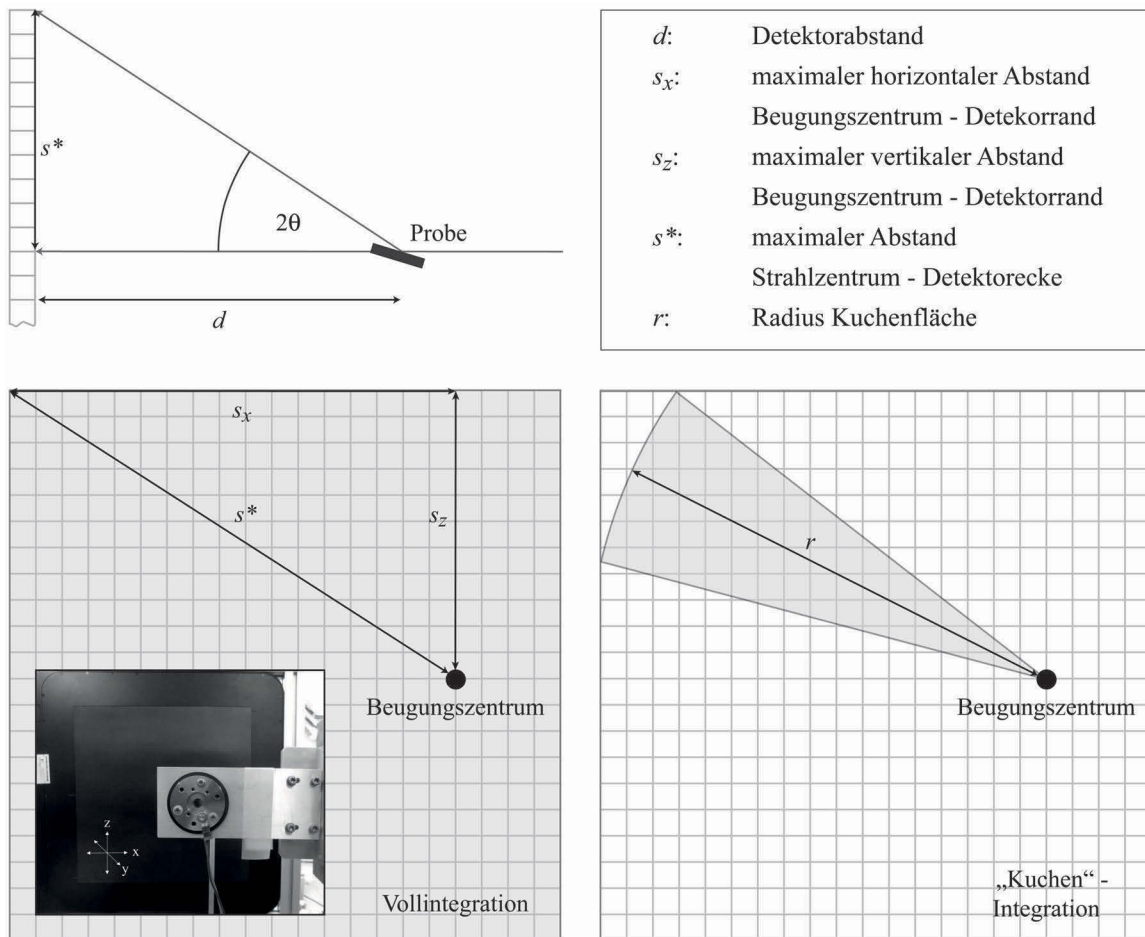
$$d = \frac{0,2 \cdot \sqrt{s_x^2 + s_z^2}}{\tan\left\{2 \cdot \arcsin\left(\frac{q_{max} \cdot \lambda}{4\pi}\right)\right\}}. \quad (7.12)$$

Im Falle der „Kuchen“-Integration:

$$d = \frac{0,2 \cdot r}{\tan(2\theta_{max})} \quad (7.13)$$

$$d = \frac{0,2 \cdot r}{\tan\left\{2 \cdot \arcsin\left(\frac{q_{max} \cdot \lambda}{4\pi}\right)\right\}}. \quad (7.14)$$

Sollen im Strukturmodell lediglich die Gitterparameter bekannter Phasen verfeinert werden, reichen oft schon wenige Reflexe und deren Position im Diffraktogramm aus. Werden hingegen Atomkoordinaten verfeinert, so bestimmt im Wesentlichen die Komplexität der atomaren Basis die Anzahl der zu verfeinernden Parameter. In Abhängigkeit der jeweiligen

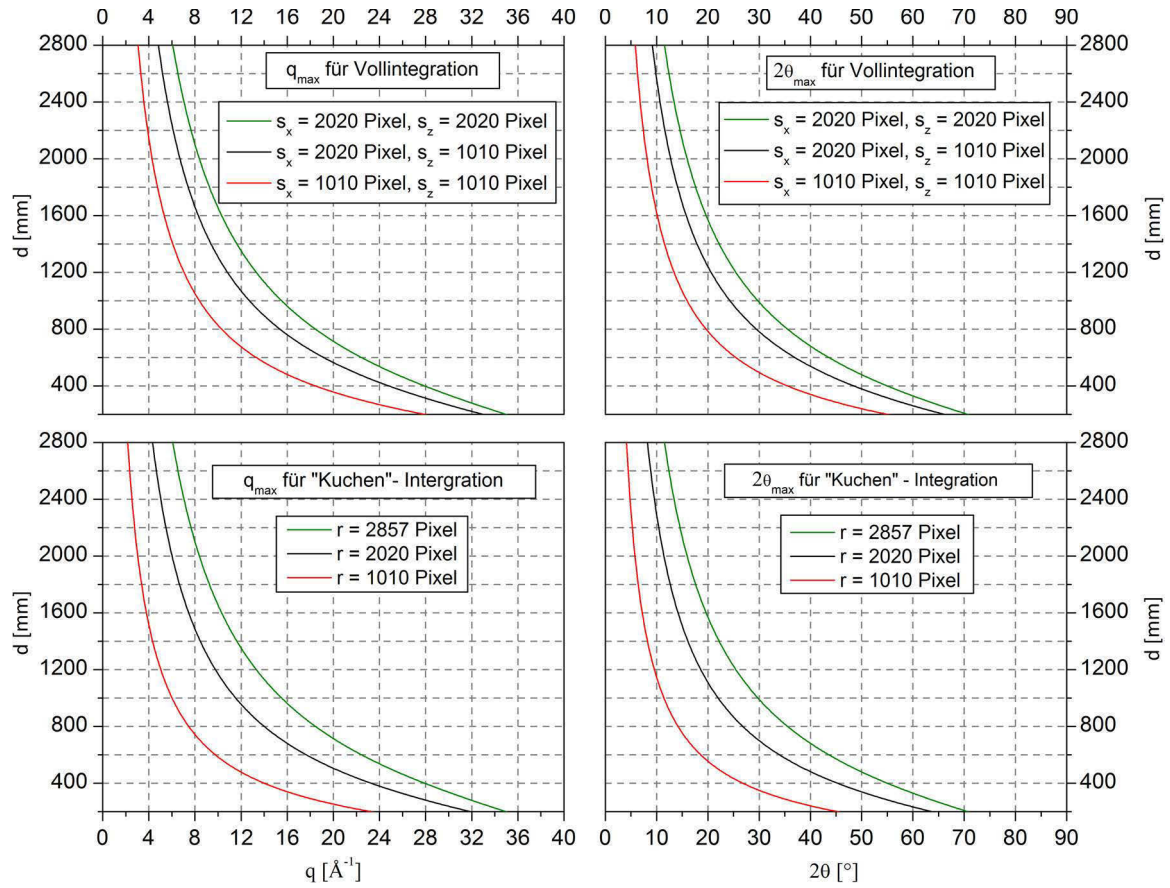


**Abbildung 7.9:** Integrationsbereiche und Geometrieparameter zur Berechnung des maximalen  $q$ -Bereichs. Links: Schematische Seitenansicht, Mitte: Schema Vollintegration; Rechts: Schema „Kuchen“-Integration.

Wyckoff-Position kommen pro Atom bis zu fünf (bei anisotropen Temperaturfaktoren sogar bis zu elf) Parameter hinzu. Nach Abschätzung der zu verfeinernden Parameter und der zu beobachtenden Reflexanzahl kann der benötigte  $2\theta$ - bzw.  $q$ -Bereich beispielsweise mittels *Fullprof* bestimmt oder mittels Gleichung 7.4 auf Seite 65 berechnet werden. Daraufhin kann der einzustellende Detektorabstand mittels der Gleichungen 7.11 - 7.14 ermittelt werden. Für die gebräuchlichsten  $s_x/s_z$ - bzw.  $r$ -Werte sind die errechneten Detektorabstände in der Abbildung 7.10 auf der nächsten Seite dargestellt. Die Tabellen 7.3 und 7.4 auf Seite 70 zeigen die detektierbaren  $2\theta$ - bzw.  $q$ -Bereiche bei denselben  $s_x/s_z$ - bzw.  $r$ -Werten wie in der Abbildung 7.10. Die in den Tabellen gewählten Werte 200 mm und 2800 mm repräsentieren den kleinsten bzw. höchstmöglichen Detektorabstand. 1600 mm war der maximale Abstand bis zum Sommer 2012 – danach wurde ein neuer Schlitten installiert, welche höhere Abstände bis 2800 mm ermöglichte. Bei den roten Kurven in der Abbildung 7.10 liegt das Beugungszentrum in der Mitte des Detektors, bei den schwarzen mittig in  $z$ -Lage und am äußersten Rand des Detektors. Die Werte zwischen den grünen und den schwarzen Kurven setzen ein Verfahren des Detektors in  $z$ -Richtung voraus, was frühestens im Herbst 2013 realisiert werden soll. Dann könnte man das Beugungszentrum in eine der Detektorecken bringen und es wäre ein  $q$ -Bereich bis zu  $35 \text{ \AA}^{-1}$  bei 200 mm Detektorabstand zugänglich. Ohne ein Verfahren in  $z$ -Richtung können alle Werte links der schwarzen Kurven eingestellt werden und so liegt der maximal detektierbare  $q$ -Bereich gegenwärtig (Stand Herbst 2013) bei zirka  $32 \text{ \AA}^{-1}$ . Noch höher  $q$ -Bereiche wären möglich, indem man den Detektor soweit in  $x$ -Richtung verfährt, dass sich das Strahlzentrum außerhalb der Detektionsfläche befindet. Zwar wären damit die unteren  $q$ -Werte nicht abgedeckt – für PDF-Messungen beispielsweise könnten solche Detektorpositionen aber zweckmäßig sein. Befindet sich das Strahlzentrum jedoch zu weit außerhalb des Detektors, können Probleme bei der Kalibrierung der Detektorposition auftreten. Für die in *FIT2D* voreingestellten Kalibrierungsroutinen wird stets der erste Beugungsring benötigt. Fehlt dieser, kann die Position und Verkipfung des Detektors nicht ermittelt werden.

Die in dieser Arbeit untersuchte monokline Struktur des  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  beinhaltet 20 Basisatome (2 x Chrom, 3 x Phosphor, 12 x Sauerstoff, 3 x Lithium), welche auf allgemeinen Lagen (Wyckoff 4e) sitzen. Unter der Voraussetzung isotroper Temperaturfaktoren können bis zu fünf Parameter jeder Lage verfeinert werden (3 x Position, 1 x Besetzungszahl, ein isotroper lagenspezifischer Temperaturfaktor, Lithiumlagen ausgenommen). Entsprechend ergeben sich 85 Parameter für die Atomkoordinaten und ein Parameter für den Skalen-Faktor. Hinzukommen vier Gitterparameter und zwei isotrope Mikrostrukturparameter. Wird angenommen, dass beim elektrochemischen Zyklieren eine weitere niedersymmetrische Nebenphase entsteht, muss von doppelt so vielen Parametern ausgegangen werden. Alle weiteren Verfeinerungsparameter im Strukturmodell beeinflussen den angepassten Untergrund und brauchen nicht in die Abschätzung des einzustellenden Detektorabstands einbezogen werden. Unter diesen Annahmen beträgt die Anzahl zu beobachtender Reflexe  $1288 (92 \cdot 2 \cdot 7)$ .  $Q$  beträgt im Falle des LISICONS annähernd vier und das Volumen der Einheitszelle  $857 \text{ \AA}^3$ .





**Abbildung 7.10:** Maximal messbare  $2\theta$ - bzw.  $q$ -Bereiche an P2.01 mit Perkin Elmer 16 Zoll 2D-Detektor bei Voll- bzw. „Kuchen“-Integration für ausgewählte  $s_x$ -,  $s_z$ - und  $r$ -Werte.

**Tabelle 7.3:** Maximal messbare  $2\theta$ -Werte an P2.01 und 2D-Detektor bei Voll- bzw. „Kuchen“-Integration,  $s_x$ -,  $s_z$ - und  $r$ -Werte in Pixel.

$d$	$s_x = 2020,$ $s_z = 2020$	$s_x = 2020,$ $s_z = 1010$	$s_x = 1010,$ $s_z = 1010$	$r = 2857$	$r = 2020$	$r = 1010$
200 mm	70,7 °	66,1 °	55,0 °	70,7 °	63,7 °	45,3 °
1600 mm	19,7 °	15,8 °	10,1 °	19,7 °	14,2 °	7,2 °
2800 mm	4,1 °	9,2 °	5,8 °	11,5 °	8,2 °	4,1 °

**Tabelle 7.4:** Maximal messbare  $q$ - Werte an P2.01 und 2D- Detektor bei Voll- bzw. „Kuchen“-Integration,  $s_x$ -,  $s_z$ - und  $r$ - Werte in Pixel

$d$	$s_x = 2020,$ $s_z = 2020$	$s_x = 2020,$ $s_z = 1010$	$s_x = 1010,$ $s_z = 1010$	$r = 2857$	$r = 2020$	$r = 1010$
200 mm	35,0 Å <sup>-1</sup>	33,0 Å <sup>-1</sup>	27,9 Å <sup>-1</sup>	35,0 Å <sup>-1</sup>	31,9 Å <sup>-1</sup>	23,3 Å <sup>-1</sup>
1600 mm	10,3 Å <sup>-1</sup>	8,3 Å <sup>-1</sup>	5,3 Å <sup>-1</sup>	10,3 Å <sup>-1</sup>	7,5 Å <sup>-1</sup>	3,8 Å <sup>-1</sup>
2800 mm	6,1 Å <sup>-1</sup>	4,8 Å <sup>-1</sup>	3,1 Å <sup>-1</sup>	6,1 Å <sup>-1</sup>	4,3 Å <sup>-1</sup>	2,2 Å <sup>-1</sup>

Gemäß Gleichung 7.4 auf Seite 65 resultiert ein zu detektierender  $2\theta$ -Bereich von 13,4 ° bzw.  $q = 7,1 \text{ Å}^{-1}$ . Bei einem Radius von 2020 Pixel ergibt sich aus Gleichung 7.13 auf Seite 66 ein Detektorabstand von 1700 mm, welcher bei Experimenten mit der LISICON-Struktur nicht überschritten werden sollte. Schließlich muss mit einer Überlagerung von Reflexen in hohen  $q$ -Bereichen gerechnet werden, was die Anzahl an "Beobachtungen" verringert. Für alle Experimente mit der hier untersuchten LISICON-Struktur wurde ein Detektorabstand von 1600 mm gewählt.

## 7.6 Instrumentelle Auflösung

Wie eingangs dieser Arbeit bereits erwähnt, spielt die instrumentelle Auflösung eine entscheidende Rolle für die Bestimmung von Mikrostrukturparametern, wie „Apparent Size“ (Kristallitgröße) oder „Strain“ (Gitterverzerrungen). Wie im voran gegangenen Kapitel erläutert, kann bei den *in situ*-Synchrotronexperimenten an dem Messplatz P2.01 in Abhängigkeit von den Strukturmodellparametern nicht immer der maximale Detektorabstand gewählt werden. Dies wirkt sich negativ auf die instrumentelle Auflösung aus, welche in diesem Kapitel in Abhängigkeit von den Geometrieparametern ermittelt und mit der Bestimmbarkeit der Mikrostrukturparameter korreliert wird. Außerdem wird die instrumentelle Auflösung des neuen *in situ*-Aufbaus an der Beamline PETRAIII, P02.1 mit dem bisherigen Aufbau an der Beamline DORIS III, B2 verglichen.

Die Gleichungen 2.24 bis 2.31 auf Seite 18 beschreiben die Thompson-Cox-Hastings-Pseudo-Voigt Funktion als eine mögliche Reflex-Profilfunktion. Diese wird genutzt um die instru-

mentelle Auslösfunktion  $H_{Inst}$  zu bestimmen. Außerdem werden weitere Beziehungen und Vereinfachungen angenommen:

**Grenze für verfeinerbare Mikrostrukturparameter:**

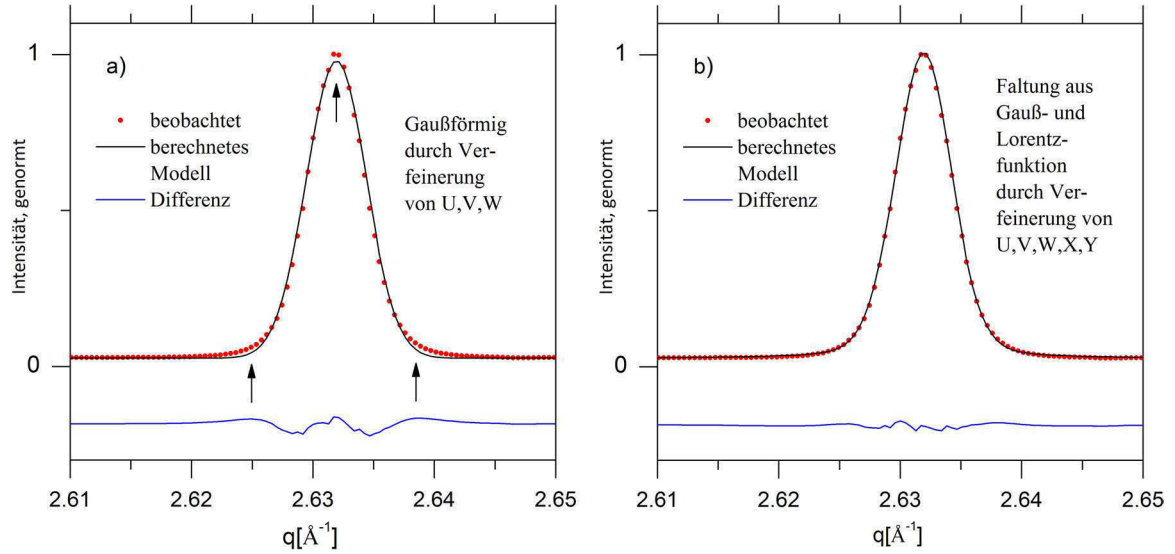
Mit wachsender instrumenteller Reflexverbreiterung nimmt die Bestimmbarkeit probenbedingter Reflexverbreiterungen ab. Um ein quantitatives Limit bestimmbarer Mikrostruktureffekte abschätzen zu können, wird angenommen, dass die probenbedingte Effekte ausschließlich lorentzförmige Beträge zur Profilfunktion liefern und die Halbwertsbreite  $H_{Probe}$  mindestens 10 % der instrumentellen Halbwertsbreite  $H_{Inst}$  betragen sollte.

**Beziehung zwischen  $q$ - und  $2\theta$ -Bereich:**

Um die Auflösungen der Beamline PETRA III, P02.1 ( $\lambda = 0,20680 \text{ \AA}$ ) mit der des Messplatzes DORIS III, B2 ( $\lambda = 0,68808 \text{ \AA}$ ) vergleichen zu können, ist es notwendig die instrumentelle Halbwertsbreite in die Größe  $\Delta q_{Inst}$  umzurechnen, wofür die Gleichung 7.1 auf Seite 55 zu nutzen ist.

Basierend auf den diesen Annahmen kann die Bestimmung der Auflösungsfunktion für den Messplatz P02.1 erfolgen. So wurde eine *in situ*-Zelle mit einem LaB<sub>6</sub> (NIST 660a) Pellet an dem Messplatz DORIS B2 und PETRA III, P02.1 gemessen. An zuletzt genannter Beamline wurde der Detektorabstand in dem Bereich zwischen 400 mm und 2800 mm variiert. Die Detektorabstände zwischen 200 mm und 400 mm waren bei der hier genutzten Messzeit nicht zugänglich. Zur Integration der 2D-Diffraktogramme wurde die bereits beschriebene „Kuchen“-Integration“ genutzt ( $r = 1979 \text{ Pixel}$ ,  $startazimuth = 155^\circ$ ,  $endazimuth = -155^\circ$ ). Die probenbedingten Reflexverbreiterungen des Standardmaterials können vernachlässigt werden, womit alle beobachteten Verbreiterungen dem Messinstrument zugeschrieben werden können.

Zur Verifizierung der angenommenen Profilfunktion wurden die beobachteten Reflexe als eine reine Gaußfunktion sowie als eine *TCHZ*-Funktion beschrieben. In dem Strukturmodell für den LaB<sub>6</sub>-Standard wurden neben den phasenspezifischen Parametern die *U*-, *V*- und *W*-Parameter für Gauß- bzw. die *U*-, *V*-, *W*-, *X*- und *Y*-Parameter für die Faltung aus Gauß + Lorentz verfeinert. Die Ergebnisse werden in Abbildung gegenübergestellt. Gezeigt ist der 111-Reflex, das berechnete Modell und die Differenzkurve. Werden ausschließlich gaußförmige Profilfunktionen angenommen, verbleiben nicht modellierbare Anteile am Fuß und am Maximum des Reflexprofils. Dies deutet auf fehlende Lorentzanteile hin (Vergleich Grundlagen Teil I, Abbildung 2.4 auf Seite 20). Erst die Faltung aus Gauß- und Lorentzfunktion lieferte zufriedenstellende Reflexprofile. Die durchschnittlichen Lorentzanteile (jeweils gemittelt innerhalb der Daten eines Detektorbereichs und für die gleichen  $2\theta$ -Bereiche) betrugen 17 - 20 % und sind damit zu hoch, um sie eventuellen standardprobenbedingten Reflexverbreiterungen zuzuschreiben. Es wurde beobachtet, dass sich die Lorentzanteile mit höher werdendem Detektorabstand verringern. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Lorentzbeiträge maßgeblich durch die Ortsfunktion des 2D-Detektors hervorgerufen werden. Auch für den Messplatz DORIS III, B2 mussten Lorentzanteile berücksichtigt werden. Dies



**Abbildung 7.11:** Verfeinerung des  $\text{LaB}_6$ -111-Braggreflexes zur Verifizierung der angenommenen Profelfunktion an PETRA III, P02.1 mit Perkin Elmer 2D-Detektor: a) Gaußfunktion b) TCHZ-Funktion: Faltung aus einer Gauß- und einer Lorentzfunktion

schließt eine üblicherweise vorgenommene Korrelation der verfeinerten Parameter  $U, V, W, X$  und  $Y$  zu gerätespezifischen Größen wie die Strahldivergenz aus [98]. Die Position des 2D-Detektors gegenüber der Probe und dem Beugungszentrum hat weitere Einflüsse auf die Auflösungsfunktion, wie es im Folgenden erläutert wird.

Nach der Verifizierung der angenommenen Profelfunktion kann die Auflösungsfunktion (instrumentbedingte Halbwertsbreiten in Abhängigkeit des Beugungswinkels bzw. des  $q$ -Werts) mittels der Gleichungen 2.29, 2.30 und 2.31 auf Seite 18 berechnet werden. Zu beachten ist die Beziehung zwischen  $q$  und  $2\theta$  gemäß Gleichung 7.1 (Seite 55). Die Ergebnisse sind in der Abbildung 7.12 auf Seite 75 zusammengefasst.

Mit den Gleichungen 7.8 bzw. 7.10 auf Seite 66 lässt sich der detektierbare  $q$ -Bereich in Abhängigkeit vom Detektorabstand analytisch beschreiben. So kann bei einem Radius von 1976 Pixeln und bei einem Abstand von 1400 mm ein maximaler  $q$ -Bereich von  $8,3 \text{ \AA}^{-1}$  erwartet werden. Der Pfeil in Abbildung 7.12 b) auf Seite 75 weist auf den höchsten beobachteten  $q$ -Wert bei 1400 mm hin. Der sehr leicht verringerte Wert von  $8,2 \text{ \AA}^{-1}$  ist mit dem Diffraktogramm von  $\text{LaB}_6$  zu erklären. Die Kurve für die Auflösungsfunktion kann nur bis zum  $q$ -Wert des letzten beobachteten Braggreflexes berechnet werden, der in diesem Fall zirka  $0,1 \text{ \AA}^{-1}$  vor dem höchsten detektierten  $q$ -Wert liegt. Somit ist der maximal detektierbare  $q$ -Bereich auf der Abszisse mit einer geringfügigen Abweichung vom tatsächlichen Wert ablesbar. Wie ebenfalls im Kapitel 7.5 beschrieben, kann für den Fall der Vollintegration ein höherer  $q$ -Bereich detektiert werden, da auch die Ecken der Detektorfläche berücksichtigt werden. Entsprechend endet die grüne Kurve für die Vollintegration in Abbildung 7.12 c)

bei etwas höheren  $q$ -Werten als die schwarze Kurve, welche die Integration des horizontal orientierte Kreissegments repräsentiert.

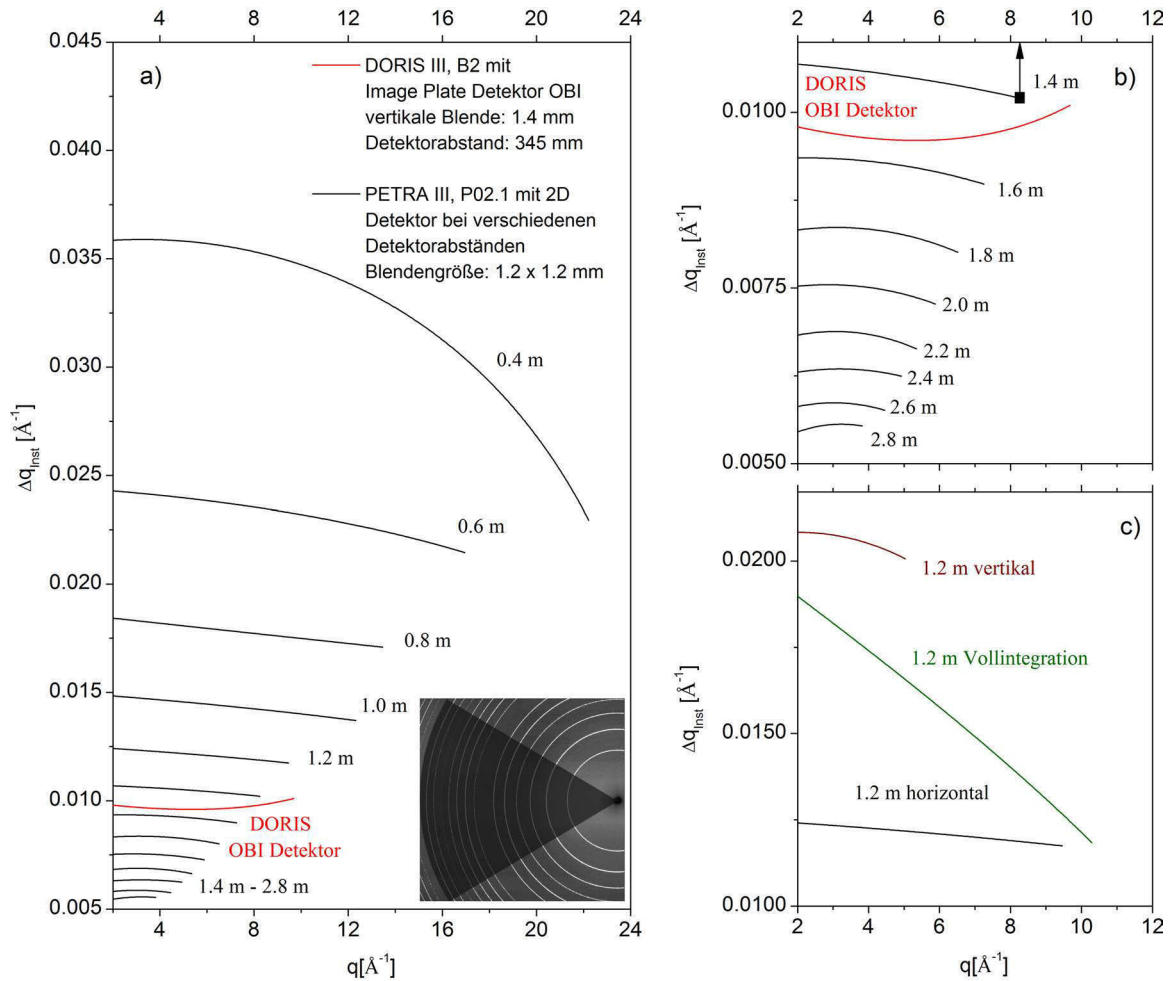
Bei kürzeren Detektorabständen wird ein höherer  $q$ -Bereich durch die gleichbleibende Anzahl von Pixeln abgedeckt, was die instrumentelle Auflösung des Systems verringert und wodurch höhere  $\Delta q_{Inst}$  berechnet werden. Alle Kurven der Beamline P02.1 zeigen einen konvexen Verlauf. Dies ist mit der ebenen Form des Detektors und den daraus resultierenden höheren effektiven Detektorabständen bei größeren Beugungswinkeln erklärbar. In horizontaler Strahlrichtung werden zirka 60 % geringere instrumentell bedingte Reflexverbreiterungen als in vertikaler Richtung beobachtet (Abbildung 7.12 c). Dies ist mit dem elliptisch geformten Primärstrahldurchmesser erklärbar. Bei all den hier beschriebenen Experimenten wurde der höchst mögliche Durchmesser der Aperturblende bei 0,7 m (Vergleich Abbildung 6.1 auf Seite 46) von 1,20 x 1,20 mm genutzt. Messungen mittels Photodiode ergaben eine Primärstrahlhalbwertsbreite kurz vor der Probe von 0,66 mm in horizontaler und von 1,07 mm in vertikaler Richtung, womit die Beobachtungen in Abbildung 7.12 c) erklärt werden können. Weitere noch zu bestätigende Messungen zeigten, dass die relativen Unterschiede der Primärstrahlhalbwertsbreiten mit kleiner werdendem Blendendurchmesser abnehmen und ab zirka 0,5 x 0,5 mm vernachlässigbar sind. Da für *in situ*-Messungen maximale Primärstrahlintensitäten entscheidend sind, sollte stets der höchst mögliche Blendendurchmesser genutzt werden, womit die hier gezeigte Richtungsabhängigkeit der instrumentellen Auflösung zu berücksichtigen ist. Bei der Vollintegration werden die Reflexverbreiterungen über alle Richtungen gemittelt. Bei geringeren  $q$ -Werten überwiegt der Einfluss vertikaler gestreuter Photonen aufgrund des am rechten Rand des Detektors befindlichen Beugungszentrums. Dagegen nimmt mit höheren Beugungswinkeln der Einfluss horizontal gestreuter Photonen zu. Würde sich das Beugungszentrum mittig auf der Detektorfläche befinden, ergäbe sich eine Auflösungskurve mit dem für den hier genutzten 2D Detektor beschriebenen konvexen Kurvenverlauf und einem mittleren  $\Delta q_{Inst}$  von zirka 0,0157 Å<sup>-1</sup>.

Die höchste Auflösung mit  $\Delta q_{Inst} = 0,0055$  Å<sup>-1</sup> wird beim maximalen Detektorabstand von 2800 mm erreicht. Gegenüber dem bestmöglichen Auflösungsvermögen an der Beamline B2 mit OBI Detektor ist das eine Verbesserung von 50 %. Der detektierbare  $q$ -Bereich ist am OBI mit der hier genutzten *in situ*-Zelle auf zirka 9,5 Å<sup>-1</sup> ( $2\theta = 63^\circ$ ,  $\lambda = 0,68808$  Å) begrenzt, da die Zählstatistik bei höheren  $q$ -Werten unzureichend wird. Bei zirka 1200 mm Detektorabstand ist der detektierbare  $q$ -Bereich der P02.1 vergleichbar mit dem Aufbau an der B2. Bei diesem Detektorabstand werden 33 % höhere  $\Delta q_{Inst}$ -Werte an der P02.1 mit „Kuchen“-Integration als an der Beamline B2 mit dem OBI Detektor berechnet. Die P02.1 ist als extrem hochauflösender Messplatz konzipiert, an welchem  $\Delta q_{Inst}$ -Werte von annähernd 0,00025 Å<sup>-1</sup> bzw.  $H_{Inst} = 0,00045^\circ$  erzielt werden können [125]. Dazu wäre ein hochpräziser Detektor mit einer Winkelauflösung von  $5 \cdot 10^{-5}$  notwendig, wie er als solcher zum Ende dieser Arbeit an der P02.1 montiert wurde und in naher Zukunft evaluiert wird (siehe Abbildung 6.1 auf Seite 46, markiert als „3“). Wie bereits geschildert, wird für *in situ*-Untersuchungen ein Detek-

**Tabelle 7.5:** Auflösungsfunktion für ausgewählte  $q$ -Werte und verfeinerbare Mikrostrukturparameter an der PETRA III, P02.1 mit Perkin-Elmer 2D-Detektor (16 Zoll) bei einem Detektorabstand von 1200 mm.

	horizontale „Kuchen“-Integration					Vollintegration				
$U$	-0,000594					0,007609				
$V$	-0,000361					-0,007470				
$W$	0,000463					0,001423				
$X$	0,002220					0,023820				
$Y$	0,003955					0,001760				
$q[\text{\AA}^{-1}]$	$\Delta q_{Inst}$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	$H_{Inst}$ [ $\mu\text{rad}$ ]	$\beta_{L,Probe}$ [ $\mu\text{rad}$ ]	$\epsilon_{min}$ [%]	$D_{max}$ [nm]	$\Delta q_{Inst}$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	$H_{Inst}$ [ $\mu\text{rad}$ ]	$\beta_{L,Probe}$ [ $\mu\text{rad}$ ]	$\epsilon_{min}$ [%]	$D_{max}$ [nm]
2	0,01241	408,4	43,5	0,033	450	0,01897	624,3	62,4	0,047	313
3	0,01234	406,0	43,2	0,022	453	0,01818	598,5	59,8	0,030	327
4	0,01226	403,4	42,9	0,016	456	0,01738	572,2	57,2	0,022	342
5	0,01217	400,5	42,6	0,013	460	0,01653	543,9	54,4	0,016	361
6	0,01209	397,8	42,3	0,011	464	0,01574	517,9	51,8	0,013	379
7	0,01199	394,7	42,0	0,009	468	0,01488	489,7	49,0	0,010	402
8	0,01189	391,5	41,7	0,008	473	0,01399	460,5	46,1	0,009	428

tor mit einer extrem hohen Zeitauflösung, wie der hier vorgestellte 2D-Detektor bevorzugt. Die Ergebnisse zeigen, dass dessen Ortsauflösung im Wesentlichen die Auflösungsfunktion des gesamten Systems bestimmt. So hat der hier eingesetzte 2D-Detektor eine Pixelbreite von 200  $\mu\text{m}$ , was einer Winkelauflösung von  $4 \cdot 10^{-3}^\circ$  bei einem Abstand von 2800 mm entspricht. Damit können die höheren instrumentell bedingten Reflexverbreiterungen erklärt werden, als sie theoretisch an der Beamline P02.1 möglich wären. Mit den Ergebnissen zur Auflösungsfunktion kann abgeschätzt werden, bis zu welcher Grenze die eingangs erwähnten Mikrostrukturparameter „Apparent Size“ (Kristallitgröße) und „Strain“ (Gitterverzerrung) verfeinert werden können. Basierend auf den Annahmen auf Seite 71 wurden die Verfeinerungsgrenzen für die zwei verschiedenen Integrationsmodi „Kuchen“- und Vollintegration bei einem Detektorabstand von 1200 mm berechnet. Bei diesem Abstand können mit dem Aufbau an P02.1 vergleichbare  $q$ -Bereiche wie an der Beamline B2 mit dem OBI Detektor erzielt werden. Die Ergebnisse können der Tabelle 7.5 entnommen werden. Wie bereits beschrieben, erhält man  $U, V, W, X$  und  $Y$  aus der Strukturmodellverfeinerung des  $\text{LaB}_6$ -Standards, mit welchen die Werte der Auflösungsfunktion berechnet werden können. Mit den Annahmen auf Seite 71 lässt sich weiterhin eine detektierbare probenbedingte Reflexverbreiterung und integrale Reflexbreite  $\beta_{Probe}$  und schließlich eine Untergrenze für die verfeinerbare Gitterverzerrung  $\epsilon_{min}$  bzw. eine Obergrenze für die verfeinerbare Kristallitgröße  $D_{max}$  ermitteln. Die maximalen verfeinerbaren Kristallitgrößen liegen für die horizontale „Kuchen“-Integration bei ca. 450 nm, im Falle der Vollintegration in Abhängigkeit vom  $q$ -Bereich zwischen 313 nm und 428 nm. Die Untergrenze für die Auflösung von Gitterverzerrungen liegen  $q$ -bereichsabhängig



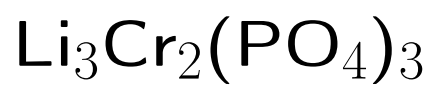
**Abbildung 7.12:** Auflösungsfunktion der Beamline P02.1 für verschiedene Abstände des Perkin-Elmer (16 Zoll, XRD 1621 N ES Series) 2D-Detektors. a) Abstände von 0,4 m bis 2,8 m; das 2D-Diffraktogramm illustriert das für die Integration genutzte horizontal orientierte Kreissegment (Radius = 1979 Pixel, start azimuth = 155 °, end azimuth = 140 °). Die Angabe der Blendengröße für die P02.1 bezieht sich auf das erste Blendensystem bei zirka 0,7 m (Vergleich Abbildung 6.1 auf Seite 46). b) Detailansicht für die Abstände 1,4 m bis 2,8 m. Der  $q$ -Wert am Ende einer jeden Kurve kann annähernd dem detektierbaren  $q$ -Bereich bei dem jeweiligen Abstand gleich gesetzt werden und wird durch den Pfeil bei 1,4 m verdeutlicht. c) Auflösungsfunktion für die verschiedenen Integrationsflächen: rot: vertikal orientiertes Kreissegment (Radius = 1026 Pixel, start azimuth = 90 °, end azimuth = 140 °), grün: gesamte Detektorfläche (Vollintegration), schwarz: horizontal orientiertes Kreissegment gemäß a). Beugungszentrum auf dem Detektor:  $X = 1979$  Pixel,  $Y = 1022$  Pixel. Blendengröße: 1,2 x 1,2 mm<sup>2</sup>

zwischen 0,008 % und 0,033 % im Falle der horizontalen „Kuchen“- und zwischen 0,009 % und 0,047 % für die Vollintegration. Gesetzt den Fall reiner Kristallitgrößeneffekte ist die instrumentelle Auflösung an der P02.1 mit 2D-Detektor ausreichend, da die Kristallite in den Elektrodenmaterialien wegen der besseren elektrischen Kontaktierbarkeit und der kürzeren Diffusionslänge der Li-Ionen oft kleiner als 500 nm sind. Dagegen können geringere Gitterverzerrungen als die in der Tabelle 7.5 ab Seite 74 genannten Untergrenzen auftreten. Zu beachten ist außerdem, dass für diese Abschätzungen reine Mikrostruktureffekte, d.h. entweder Kristallitgrößen- oder Gitterverzerrungseffekte zugrunde gelegt wurden. Treten, wie während des Zyklierens von Batteriematerialien oft beobachtet, beide Effekte simultan auf oder sollen geringere Gitterverzerrungen aufgelöst werden, so müssen höhere Detektorabstände gewählt und die Grenzen für die verfeinerbaren Mikrostrukturparameter mit Hilfe der hier beschriebenen Gleichungen (Seite 71) abgeschätzt werden. Reicht dies nicht aus, so kann der hochauflösende 10-Kanal-Multidetektor mit Analystorkristallen genutzt werden. Diese Option komplementiert den hier vorgestellten universellen *in situ*-Aufbau an dem Messplatz PETRA III, P02.1.



## Teil IV

### Untersuchungen am System





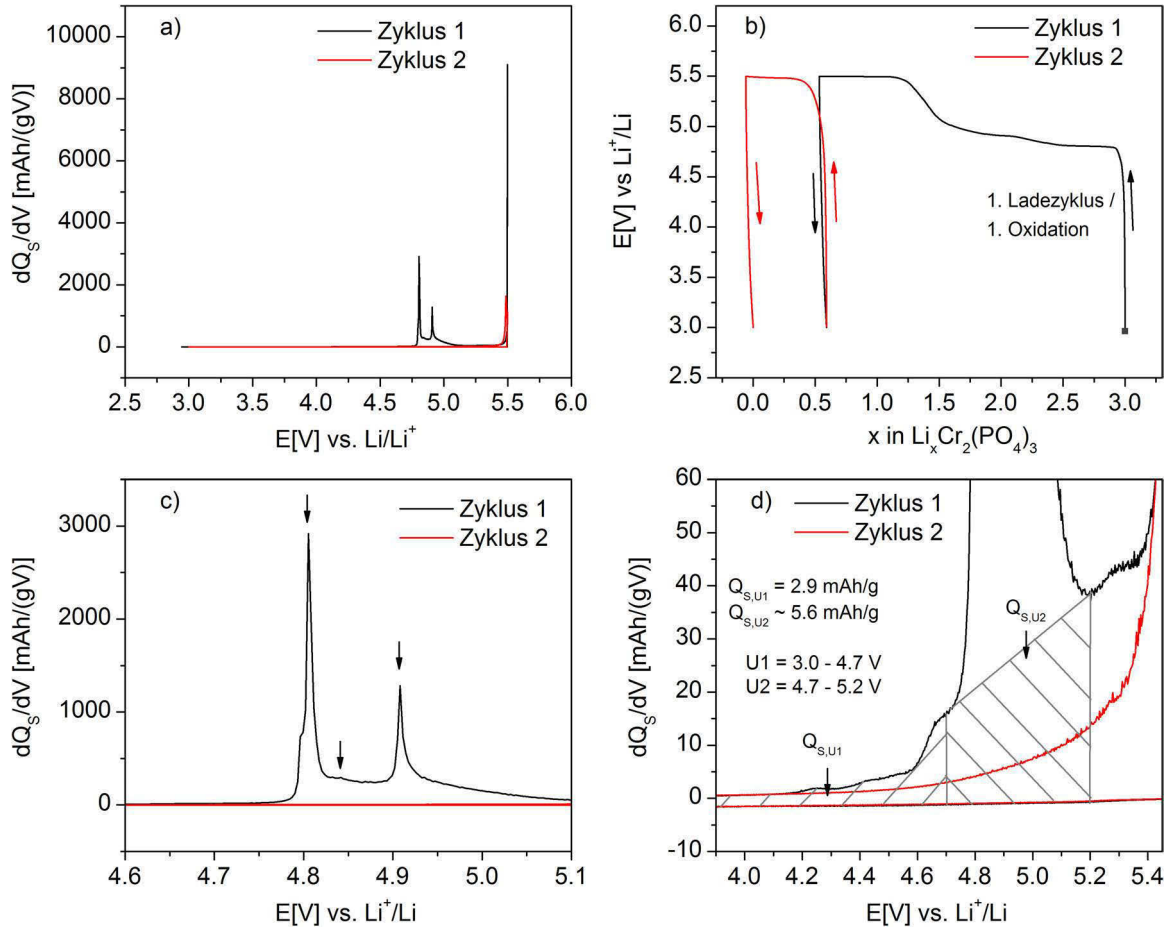
## 8 Elektrochemisches Verhalten von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

Im Kapitel 4.1 wurde ab Seite 31 auf die verschiedenen Charakterisierungsmethoden CV, PCGA und GCPL eingegangen. So eignet sich das PCGA-Experiment sehr gut, um die Lage der Oxidations- und Reduktionspotentiale bzw. die Lage des Redoxpotentials unabhängig von der Kinetik der Redoxreaktion zu untersuchen. Die Potentiallagen lassen sich bei geringen C-Raten (Gleichung 2.13 auf Seite 13) auch durch ein GCPL-Experiment lokalisieren, welches gleichzeitig Aussagen über das Interkalationsvermögen und die Reversibilität in Abhängigkeit von der Zyklenanzahl ermöglicht. Ein PCGA-Experiment benötigt oft mehrere Tage für einen Zyklus, wohingegen die Dauer des GCPL-Experiments durch die C-Rate einstellbar ist. Bei neuen Elektrodenmaterialien ist die maximal umsetzbare Ladungsmenge nicht bekannt und man muss den zu erwartenden Lithiumumsatz postulieren.

In diesem Fall wurde von einem Lithium/FE ausgegangen. Gemäß dem Faradayschen Gesetz (Seite 10) entspricht 1C einem spezifischen Strom  $I_S$  von 65,4  $\mu\text{A}/\text{mg}$  ( $M = 409,7 \text{ g/mol}$ ). Alle Untersuchungen der Kapitel 8.1 und 8.2 erfolgten bei Zimmertemperatur ZT. Messungen bei 0 °C und 50 °C werden in Kapitel 8.3 ab Seite 86 beschrieben.

### 8.1 Einfluss der Ladeschlussspannung und des Lithiumumsatzes

Zur Vermeidung etwaiger kinetisch bedingter Limitierungen wurde eine relativ kleine C-Rate von C/10 gewählt. Die vier Diagramme in Abbildung 8.1 auf der nächsten Seite zeigen die beiden ersten Zyklen nachdem die Zelle zwischen 3,0 und 5,5 V gegenüber  $\text{Li}^+/\text{Li}$  geladen und entladen wurde. Das Experiment begann mit der Oxidation und startete entsprechend bei einem Potential von 3 V gegenüber  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Das Diagramm c) zeigt zwei ausgeprägte Oxidationsmaxima bei 4,81 V und 4,91 V – außerdem deutet sich ein sehr schwaches Maximum bei 4,85 V an. Nach dem Durchlaufen dieser Maxima fällt die differentielle Ladungsmenge mit fortschreitender Oxidation auf Werte von ca. 38 mAh/gV ab. Erst ab einem Potential von ca. 5,35 V steigt die differentielle Ladungsmenge erneut an und erreicht bei 5,5 V drei mal so hohe Werte wie bei dem Lademaximum von 4,81 V. Hier sei erwähnt, dass bei keinem der galvanostatischen Experimente die Ladeschlussspannung gehalten wurde, was solche ausgeprägten Maxima verstärken würde. Die Oxidation bis zu einer Ladeschlussspannung von 5,5 V ist nicht reversibel. So betrug die gesamte Ladungsmenge während der Oxidation äquivalent



**Abbildung 8.1:** Galvanostatisches Zyklieren des  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposits mit  $I_S = 6,54 \text{ } \mu\text{A/mg}$  in den Potentialbereichen zwischen 3 und 5,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ; a), c), d) spezifische differentielle Ladungsmenge in Abhängigkeit vom Potential; b) Potential in Abhängigkeit von dem berechneten nominellen Lithiumgehalt  $x$  in  $\text{Li}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ; Pfeile im Diagramm b) kennzeichnen den Verlauf des Experiments.

2,47 Lithium/FE, was einer spezifischen Ladungsmenge  $Q_{S,Ox}$  von 161,5 mAh/g entspricht. Während der anschließenden Reduktion (schwarzer Pfeil nach unten im Diagramm b der Abbildung 8.1) wurden dagegen nur 3,7 mAh/g umgesetzt (0,057 Lithium/FE). Die Oxidationsmaxima zwischen 4,8 und 5,0 V konnten im zweiten Zyklus nicht mehr abgebildet werden.

Bei den hier eingestellten Potentialen müssen mögliche Nebenreaktionen wie die elektrochemische Aktivität von Nebenphasen, die Selbstentladung des Aktivmaterials oder die Elektrolytzersetzung berücksichtigt werden. Potentialunabhängig kann es außerdem zu Ermüdungsprozessen im Aktivmaterial kommen, auf welche u.a. im Rahmen der rasterelektronischen Morphologieuntersuchungen näher eingegangen wird (ab Seite 99). Nebenphasen können bei dem hier verwendeten phasenreinen Material ausgeschlossen werden (Vergleich Kapitel

11.2 ab Seite 106). Durch nicht Faradaysche Prozesse kann es während des Ladevorgangs zu einer Reduktion des Kathodenmaterials bei gleichzeitiger Oxidation des Elektrolyts kommen. Bramnik et al. beschrieben dieses Phänomen beim galvanostatischen Zyklieren des Olivins  $\text{LiCoPO}_4$  [117]. Nach dem Laden von  $\text{LiCoPO}_4$  fiel die Spannung während eines Relaxationsprozesses um ca. 0,5 V gegenüber der Ladeschlussspannung und zeigte zwei Plateaus in der Nähe der beobachteten Lademaxima. Es wurde eine teilweise Oxidation zurück zum Ausgangszustand  $\text{LiCoPO}_4$  vermutet, womit Teile des Komposits wieder für eine Oxidation zur Verfügung stünden bzw. die reduktiv umsetzbare Ladungsmenge verringert werden würde. Bramnik et al. luden die Halbzelle mit einer vergleichsweise hohen C-Rate von C/3. Bei den hier präsentierten Untersuchungen wurde lediglich mit C/10 und geringer geladen. Es wird nicht ausgeschlossen, dass bereits während der Oxidation des LISICONs mit sehr geringen Strömen derartige Selbstentladungen aufgrund der stark oxidativ wirkenden Elektrodenoberfläche auftreten. Diese Selbstentladung kann mit einer Elektrolytzersetzung als dritte mögliche Nebenreaktion einhergehen. Aus den Arbeiten von Fransson et al. geht hervor, dass bei  $\text{LiPF}_6$ -haltigen Elektrolyten ab einem Potential von 4,5 V gegenüber  $\text{Li}^+/\text{Li}$  mit einer starken oxidativen Zersetzung des Leitsalzes zu rechnen ist [126]. Diese Arbeitsgruppe zeigte außerdem, dass die Lage des Zersetzungspotentials sowohl von dem eingesetzten Elektrolyt als auch von der Art des Aktivmaterials und des verwendeten Binders abhängt. Beispielsweise wurde eine Mischung aus Kohlenstoff und fluorhaltigem Binder in einem Potentialbereich zwischen 3,0 und 5,5 V zyklert (CV-Messung) und zeigte erst bei einem Oxidationspotential von 5,32 V gegenüber  $\text{Li}^+/\text{Li}$  ein Strommaximum. Bei den hier geführten Experimenten wurden derartige Nebenreaktionen durch die Approximation des  $dQ/dV$ -Untergrunds abgeschätzt. Dazu wurde der Untergrund zwischen 3,0 V und 5,2 V in zwei Bereiche  $U_1$  und  $U_2$  unterteilt, welche im Diagramm d) der Abbildung 8.1 auf der vorherigen Seite gekennzeichnet sind. Bis zu einem Potential von 4,7 V können die umgesetzten Ladungsmengen den Nebenreaktionen gleich gesetzt werden. In dem Bereich zwischen 4,7 und 5,2 V wurde der Untergrund durch eine lineare Funktion beschrieben. Mit der Fläche unter der Geraden  $Q_{S,U_2}$  kann die Ladungsmenge der Nebenreaktionen dieses Bereichs abgeschätzt werden. So beträgt die Ladungsmenge etwaiger Nebenreaktionen bis zu einem Potential von 5,2 V ca. 8,5 mAh/g. Dies entspricht ca. 8,2 % der bis dahin umgesetzten Gesamtladungsmenge. Im zweiten Zyklus beträgt die umgesetzte Ladungsmenge während der Oxidation bis 5,2 V ca. 4,8 mAh/g, wobei sich der  $dQ/dV$ -Kurvenverlauf signifikant vom dem des ersten Zyklus unterscheidet. Da im zweiten Zyklus keine ausgeprägten Oxidationsmaxima festgestellt wurden, kann diese Ladungsmenge direkt diversen Nebenreaktionen zugeordnet werden. Unter diesen Bedingungen scheinen Nebenreaktionen im Elektrolyt bis zu einem Potential von 5,2 V zwar in Erscheinung zu treten, hinsichtlich der umgesetzten oxidativen Ladungsmenge scheinen sie aber eine untergeordnete Rolle zu spielen. In diesem Zusammenhang muss allerdings auf die Bildung einer Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Kathode eingegangen werden. Diese wird im Zusammenhang mit Lithiumionenbatterien als SEI – *Solid Electrolyte Interface* [17] oder spezifischer für Kathoden auch als SPI – *Solid Permeable Interface* bezeichnet [15]. Deren

Existenz wird durch die XPS-Untersuchungen im Kapitel 9.2 ab Seite 94 belegt. Wie spätere Temperaturemessungen (Kapitel 8.3) noch zeigen werden, scheinen die Nebenreaktionen und die vermutete kathodenseitige SEI neben den Ermüdungserscheinungen im Kathodenmaterial maßgeblichen Einfluss auf die Coulomb-Effizienz, den Quotient aus oxidativer und reduktiver Ladungsmenge, zu haben.

Die oben genannten Lademaxima zwischen 4,8 V und 5,0 V könnten einer Oxidation des Chroms (III) zugeschrieben werden, was die Berechnungen von Hautier et al. bestätigen würde [16]. Wie bereits in der Tabelle 3.2 im Grundlagenteil auf Seite 30 zusammengefasst, wurden in jener Arbeit die verschiedenen Chrom-Oxidationspotentiale in einer Phosphatmatrix berechnet. Demnach ist das  $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$ -Potential bei zirka 4,9 V, das  $\text{Cr}^{5+}/\text{Cr}^{4+}$ -Potential bei zirka 5,1 V und das  $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{5+}$ -Potential bei zirka 5,2 V zu erwarten. In den hier gezeigten Messungen wurde kein Lademaximum bei 5,1 V, dagegen aber ein stark ausgeprägtes bei 5,5 V (beginnend bei ca. 5,3 V) gemessen. Außerdem endet der zweite Oxidationsvorgang bei einem nominellen Lithiumgehalt von -0,05 Lithium/FE, was für die Existenz von Nebenreaktionen spricht. Daher wird davon ausgegangen, dass es sich bei dem Lademaximum von 5,5 V um eine ausgeprägte Elektrolytzersetzung entsprechend den Ergebnissen von Fransson et al. handelt, nicht jedoch um eine weitere Oxidation des Chroms. Diese scheint nach dem letzten Lademaximum von 4,91 V abgeschlossen zu sein.

Zur Vermeidung der ausgeprägten Elektrolytzersetzung bei Potentialen ab 5,3 V, wurde die Ladeschlussspannung in weiteren Experimenten auf 5,2 V bzw. 4,9 V begrenzt. Die Ergebnisse dieser galvanostatischen Messungen sind in der Abbildung 8.2 auf Seite 84 zusammengefasst. Die Oxidationsmaxima der vorherigen Messungen konnten reproduziert werden – allerdings führte die Begrenzung der Ladeschlussspannung auf 5,2 V zu keiner signifikanten Verbesserung der Reversibilität. Im ersten Zyklus betrug die oxidativ umgesetzte Ladungsmenge 85 mAh/g (entspräche ca. 1,3 Lithium/FE). Bei der nachfolgenden Reduktion wurden lediglich 7 mAh/g umgesetzt (entspräche ca. 0,11 Lithium/FE). Eine signifikante Erhöhung der Reversibilität konnte erst beim Begrenzen der Ladeschlussspannung auf 4,9 V erzielt werden. So wurden während der ersten Oxidation 61 mAh/g umgesetzt (äquivalent 0,93 Lithium/FE). Bei der anschließenden Reduktion mit ausgeprägten Reduktionmaximum bei 4,77 V flossen 36 mAh/g (0,55 Lithium/FE). Das entspricht einer Coulomb-Effizienz von ca. 60 %.

In weiteren Experimenten wurde die umgesetzte Ladungsmenge im ersten Zyklus auf äquivalent  $\Delta x = 0,6$ ; 0,4 und  $\Delta x = 0,2$  Lithium/FE limitiert. Dadurch wurden die Experimente auf Ladesschlussspannungen von 4,845 V, 4,820 V bzw. 4,805 V limitiert. Die Coulomb-Effizienz verringerte sich mit niedrigeren Lithiumumsätzen leicht auf ca. 52 % bei  $\Delta x = 0,2$  Lithium/FE bzw.  $U_{max} = 4,805$  V. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, dass die Deinterkalation von Lithium aus der Struktur des  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  erst ab Potentialen von ca. 4,8 V beginnt – oben beschriebene Elektrolytnebenreaktionen und die vermutete SEI-Bildung aber bereits ab ca. 4,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Letztere Reaktion ist nicht reversibel und senkt somit die

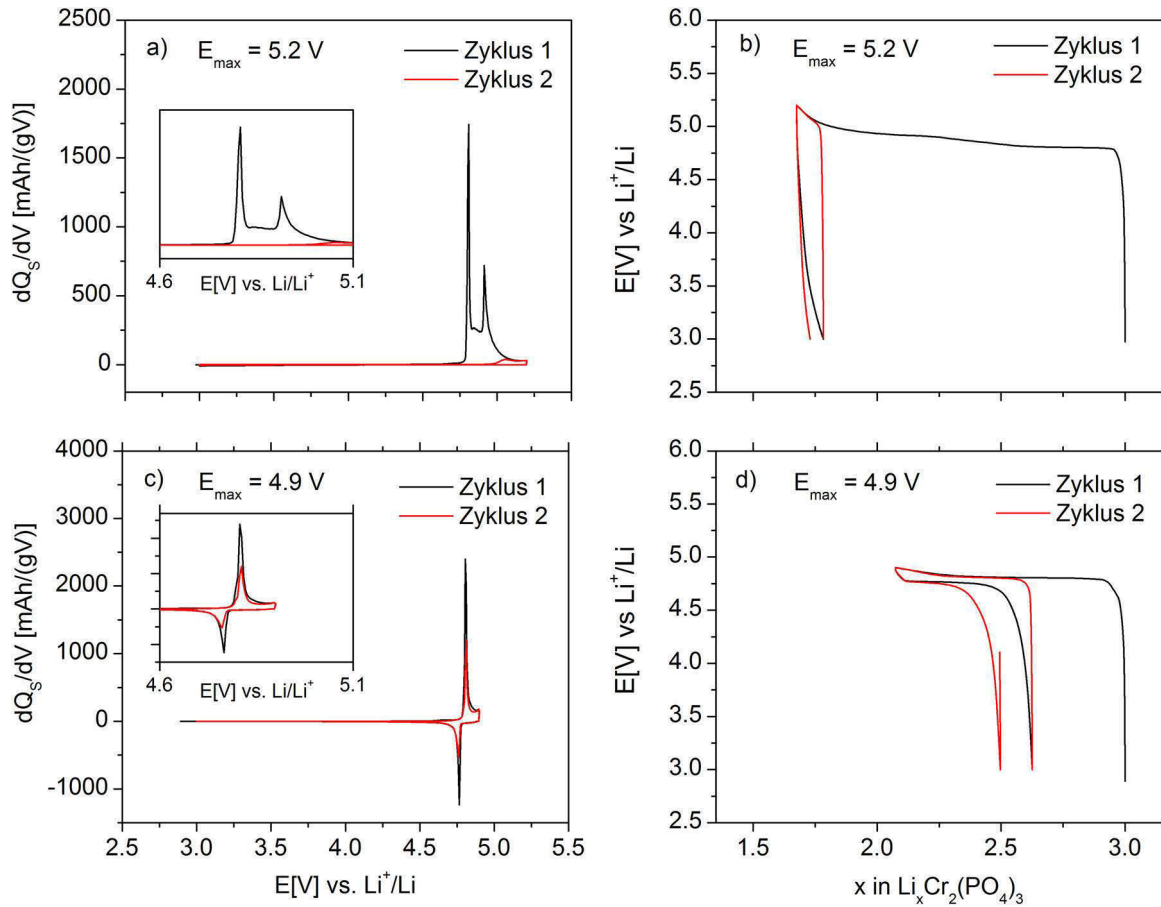
**Tabelle 8.1:** Gemessene Oxidations- und Reduktionspotentiale, umgesetzte oxidative  $Q_{S,Ox}$  bzw. reduktive Entladungsmenge  $Q_{S,Red}$  und Coulomb-Effizienz  $\eta_{Ah}$  beim galvanostatischen Zyklieren des  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposits mit verschiedenen Ladeschlussspannungen  $U_{max}$ ;  $I_S = 6,54 \text{ } \mu\text{A/mg}$ , entsprechend C/10. Potentiale in Klammern kennzeichnen das schwache Oxidationsmaximum. Das kursiv gesetzte Potential entspricht der Ladeschlussspannung.

$U_{max}$	1. Oxidation			1. Reduktion			$\eta_{Ah}$
	$E_{Ox}$ vs. $\text{Li}^+/\text{Li}$	$Q_{S,Ox}$	$\Delta x_{Ox}$	$E_{Red}$ vs. $\text{Li}^+/\text{Li}$	$Q_{S,Red}$	$\Delta x_{Red}$	
5,500 V	4,810 V (4,850 V) 4,910 V 5,500 V	161,5 mAh/g	2,47	- - - -	3,7 mAh/g	0,057	2,3 %
5,200 V	4,810 V (4,850 V) 4,910 V	86,6 mAh/g	1,325	- - -	7,1 mAh/g	0,108	8,2 %
4,900 V	4,810 V (4,850 V)	60,6 mAh/g	0,926	4,770 V -	36,1 mAh/g	0,552	59,6 %
4,845 V	4,810 V	39 mAh/g	0,600	4,760 V	23 mAh/g	0,354	59,0 %
4,820 V	4,810 V	26 mAh/g	0,400	4,760 V	15 mAh/g	0,231	57,8 %
4,805 V	4,805 V	13 mAh/g	0,200	4,770 V	7 mAh/g	0,104	51,8 %

Coulomb-Effizienz.

Alle Ergebnisse der in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen sind für den ersten Zyklus in der Tabelle 8.1 zusammengefasst. Die letzte Spalte und die Abbildung 8.3 zeigt die Coulomb-Effizienz  $\eta_{Ah}$ . Dies ist außerdem in Abhängigkeit von der Äquivalentmenge an deinterkaliertem Lithium in Abbildung 8.3 auf Seite 85 dargestellt. Dies verdeutlicht die stark sinkende Coulomb-Effizienz ab ca.  $\Delta x = 1,0$  Lithium/FE.

Bei der hier genutzten 2-Elektroden-Anordnung wird von vernachlässigbar kleinen Polarisationsseffekten an der Lithium-Gegenelektrode ausgegangen. Damit entsprächen die gemessenen Potentialdifferenzen  $E_{we} - E_{ce}$  den Potentialen an der Arbeitselektrode. Um dies sicher zu stellen, wurde die galvanostatische Messung mit einer Ladeschlussspannung von 4,9 V in einer 3-Elektroden-Zelle mit Lithium-Referenzelektrode wiederholt. Der spezifische Strom  $I_S$  betrug erneut  $6,54 \text{ } \mu\text{A/mg}$ . Während der ersten Oxidation der Arbeitselektrode wurde an der Gegenelektrode ein Potential von 1 mV und während der ersten Reduktion ein Potential von zirka 5 mV gemessen. Damit können die angegebenen Potentiale in der Tabelle 8.1 den Oxidationspotentialen bzw. dem Reduktionspotential des  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  gleichgesetzt werden. Der Messfehler von maximal 5 mV kann an dieser Stelle vernachlässigt werden.

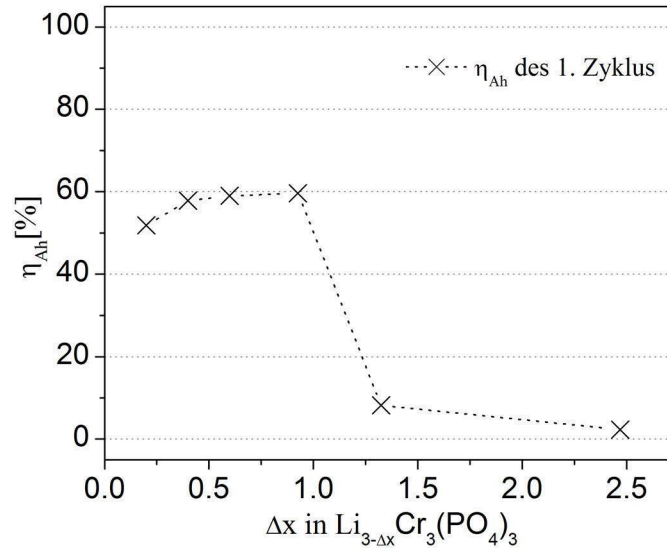


**Abbildung 8.2:** Galvanostatisches Zyklieren des  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposits mit  $I_S = 6,54 \mu\text{A}/\text{mg}$  in verschiedenen Potentialbereichen: a), b) zwischen 3 und 5,2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ; c), d) zwischen 3 und 4,9 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ; a), c) spezifische differentielle Ladungsmenge; b), d) Potential in Abhängigkeit von der umgesetzten Ladungsmenge – umgerechnet in den nominellen Lithiumgehalt  $x$  in  $\text{Li}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

## 8.2 Einfluss des Lade- bzw. Entladestroms

Zur Überprüfung der Hochstromtauglichkeit des Materials und zur weiteren Eingrenzung reversibilitätsbeschränkender Prozesse wurden Experimente bei erhöhten C-Raten zwischen C/10 und 2C ( $I_S = 6,54 \mu\text{A}/\text{mg}$  bis  $130,8 \mu\text{A}/\text{mg}$ ) durchgeführt. In Abbildung 8.4 a) auf Seite 87 ist ersichtlich, dass die während der ersten Oxidation umgesetzte Ladungsmenge mit höherer C-Rate abnimmt. Dagegen bleibt die während der ersten Reduktion umgesetzte Ladungsmenge bis zu einem spezifischen Stromäquivalent von C/2 konstant und nimmt mit höheren C-Raten bedeutend weniger ab, als die oxidative Ladungsmenge im jeweils ersten Zyklus. Im allgemeinen nimmt die umgesetzte Ladungsmenge mit steigender Zyklenzahl ab, was bei niedrigeren C-Raten bedeutend stärker ausgeprägt ist. Abbildungen 8.4 b) und c) stellen die Coulomb-Effizienz dar. Diese ist besonders im ersten Zyklus sehr gering und steigt





**Abbildung 8.3:** Coulomb-Effizienz  $\eta_{Ah}$  in Abhängigkeit des umgesetzten Lithiums/FE. C-Rate: C/10. Unterschiedliche Ladeschlussspannungen entsprechend Kapitel 8.1

mit höherer Zyklenzahl. Außerdem fallen die Unterschiede im ersten Zyklus verschiedener C-Raten auf. So beträgt  $\eta_{Ah}$  des ersten Zyklus bei C/10 ca. 52 % und steigt bis auf 77 % bei Strömen von äquivalent C/2. Bei C-Raten größer als C/2 nimmt die Coulomb-Effizienz im ersten Zyklus kaum noch zu.

Trägt man die Coulomb-Effizienz über die während der ersten Oxidation umgesetzte Ladungsmenge auf (Diagramm c in 8.4 auf Seite 87), wird ersichtlich, dass  $\eta_{Ah}$  bereits ab einem Ladungsmengenäquivalent von ca. 0,7 Lithium/FE stark abnimmt und ab 1,0 Lithium/FE den Experimenten aus dem vorangegangenen Kapitel gleicht. Bei geringeren nominellen Lithiumumsätzen fällt auf, dass das Experiment höherer C-Raten um ca. 20 % gesteigerte Coulomb-Effizienzen liefert. Da beide Experimente mit gleicher Temperatur stattgefunden haben, wird von identischen Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Elektrolytzersetzung ausgegangen. Allerdings dauert ein Ladevorgang mit C/10 20x länger als einer mit 2C. Entsprechend Smith et al. [127] ist bei konstanter Umgebungstemperatur die Dauer eines Experiments entscheidend für die Reversibilität. Sie begründen dies mit einer kontinuierlich ablaufenden Elektrolytoxidation. So kann davon ausgegangen werden, dass bei einer C-Rate von 2C geringere Elektrolytnebenreaktionen stattfinden, was die Reversibilität der elektrochemischen Oxidation von  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  erhöht.

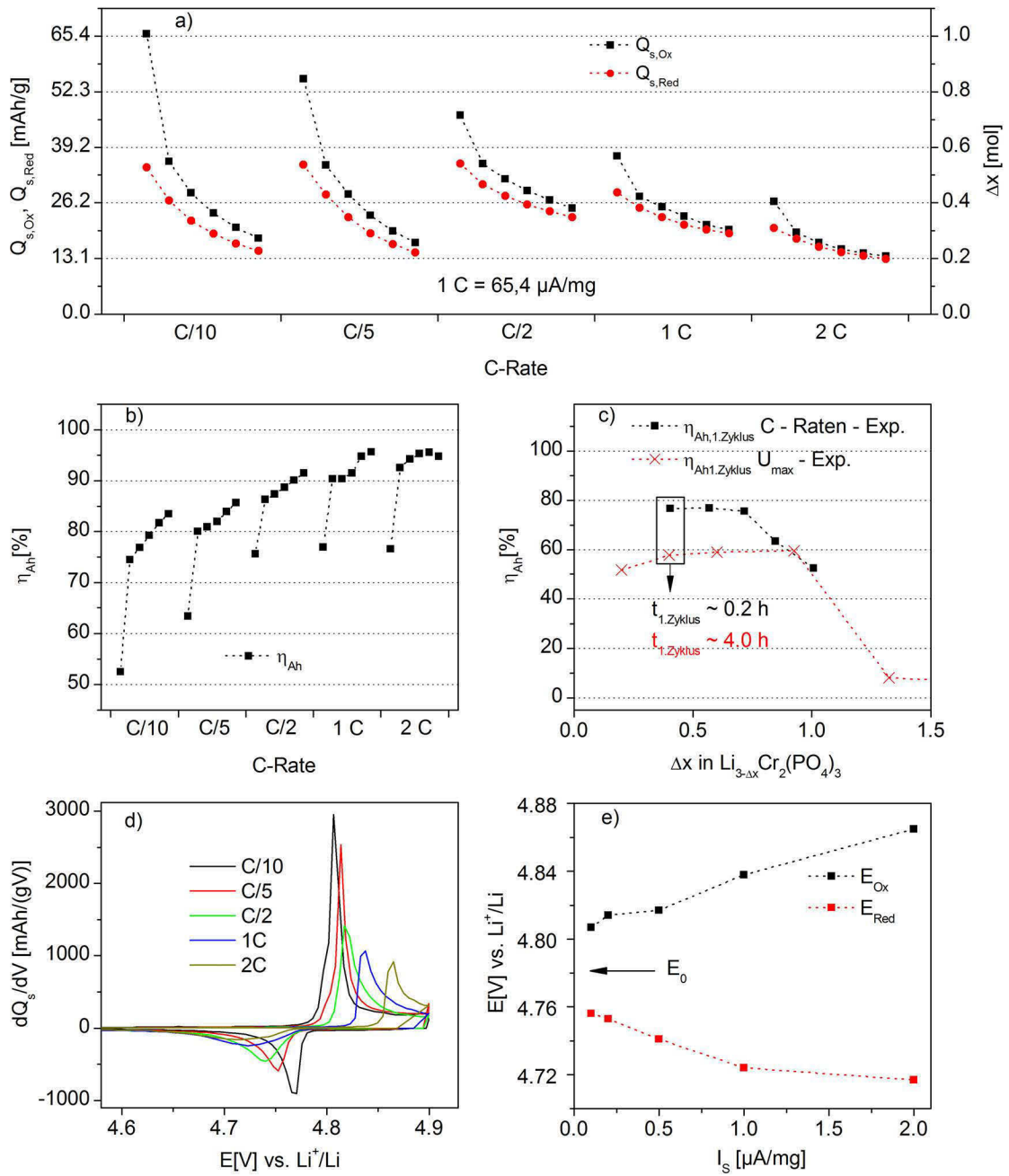
In Abbildung 8.4 e) ist die Lage der Oxidations- und Reduktionspotentiale in Abhängigkeit vom spezifischen Strom ablesbar. Werden die Punkte miteinander verbunden, ergibt sich eine typische  $U - I$ -Kennlinie, wie sie im Zusammenhang mit den verschiedenen Arten von Überspannungen in den theoretischen Grundlagen auf Seite 10 beschrieben wurde. So steigt die Differenz zwischen dem ermittelten Oxidations- und Reduktionspotential nahezu propor-

tional zum spezifischem Strom, was mit der ohmschen Überspannung erklärt werden kann. Würde man beide Kurven durch eine lineare Funktion annähern und den Schnittpunkt mit der Ordinate bilden, so ergäbe sich eine Potentialdifferenz, welche man theoretisch der doppelten Durchtrittsüberspannung gleichsetzen kann. Für vollständig reversible Reaktionen entspräche die Mitte beider Schnittpunkte dem Gleichgewichtspotential der Redoxreaktion, welche in diesem Fall bei ca. 4,78 V liegt. Die maximale Coulomb-Effizienz beträgt allerdings lediglich 77 %. Entsprechend ist mit leichten Abweichungen vom theoretischen Gleichgewichtspotential im zweistelligen Millivoltbereich zu rechnen. Außerdem ist auf diverse Messunsicherheiten bei der Bestimmung der Potentiallagen einzugehen. Die  $dQ_S/dV$ -Kurven der Reduktion erscheinen zunehmend breiter. Das Ablesen der Oxidations- und Reduktionspotentiale erfolgt stets am Maximum der Kurve und ist insbesondere bei höheren C-Raten fehlerbehaftet. Dies erklärt z.B., warum das Reduktionspotential in Abbildung 8.4 e) bei höheren Strömen vom linearen Verlauf abweicht. Dies ist nicht mit Diffusionsüberspannungseffekten erklärbar, welche einen anderen charakteristischen Potentialverlauf zeigen (Abbildung 2.2 auf Seite 11).

### 8.3 Einfluss der Temperatur

Sowohl die Geschwindigkeit einer Reaktion als auch die Ladungsträgerdiffusion und somit die Leitfähigkeit hängen gemäß dem Arrheniusgesetz überproportional stark von der Temperatur ab (Gleichung 2.8 - 2.12 auf Seite 12). Dies zeigt sich bei Experimenten mit erhöhter (50 °C) bzw. verringerter Temperatur (0 °C), deren Ergebnisse in der Abbildung 8.5 und in der Tabelle 8.2 auf Seite 88 dargestellt sind. Dank einer besseren ionischen und elektronischen Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen verringern sich die Überspannungseffekte. So tritt das erste Oxidationspotential bei 50 °C bereits bei 4,78 vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  in Erscheinung – bei 0 °C dagegen erst bei 4,83 V. Bei einem Ladeschlusspotential von 5 V wird bei 50 °C bedeutend mehr Lithium während des Ladeprozesses umgesetzt als bei 0 °C. Hierbei werden lediglich 0,465 Lithium/FE deinterkaliert. Die Reversibilität ist mit annähernd 80 % deutlich höher als bei Raumtemperatur oder bei 50 °C. So resultierten ähnliche nominelle Lithiumumsätze bei 25 °C in einer um 20 % geringeren Coulomb-Effizienz. Dies liegt vermutlich in der temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeit aller Nebenreaktionen begründet. Dazu sind die Elektolytzersetzung, etwaige Selbstentladungs- oder Ermüdungsreaktionen im LISICON zu zählen.

Zusammenfassend lassen sich zwei reversibilitätsmindernde Prozesse bei der elektrochemischen Oxidation des  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  feststellen. Ab einem Lithiumumsatz von ca. einem Lithium/FE (ZT) fällt die Reversibilität stark ab. Wie weiterführende Untersuchungen mittels REM und Synchrotron noch zeigen werden, ist dies mit starken Ermüdungsprozessen im Aktivmaterial zu erklären. Es ist davon auszugehen, dass auch unterhalb dieses Lithiumumsatzes Ermüdungsprozesse des LISICONs zur Reversibilitätsminderung führen. Jedoch scheint das Ausmaß der Elektolytnebenreaktionen und der Bildung einer kathodenseitigen

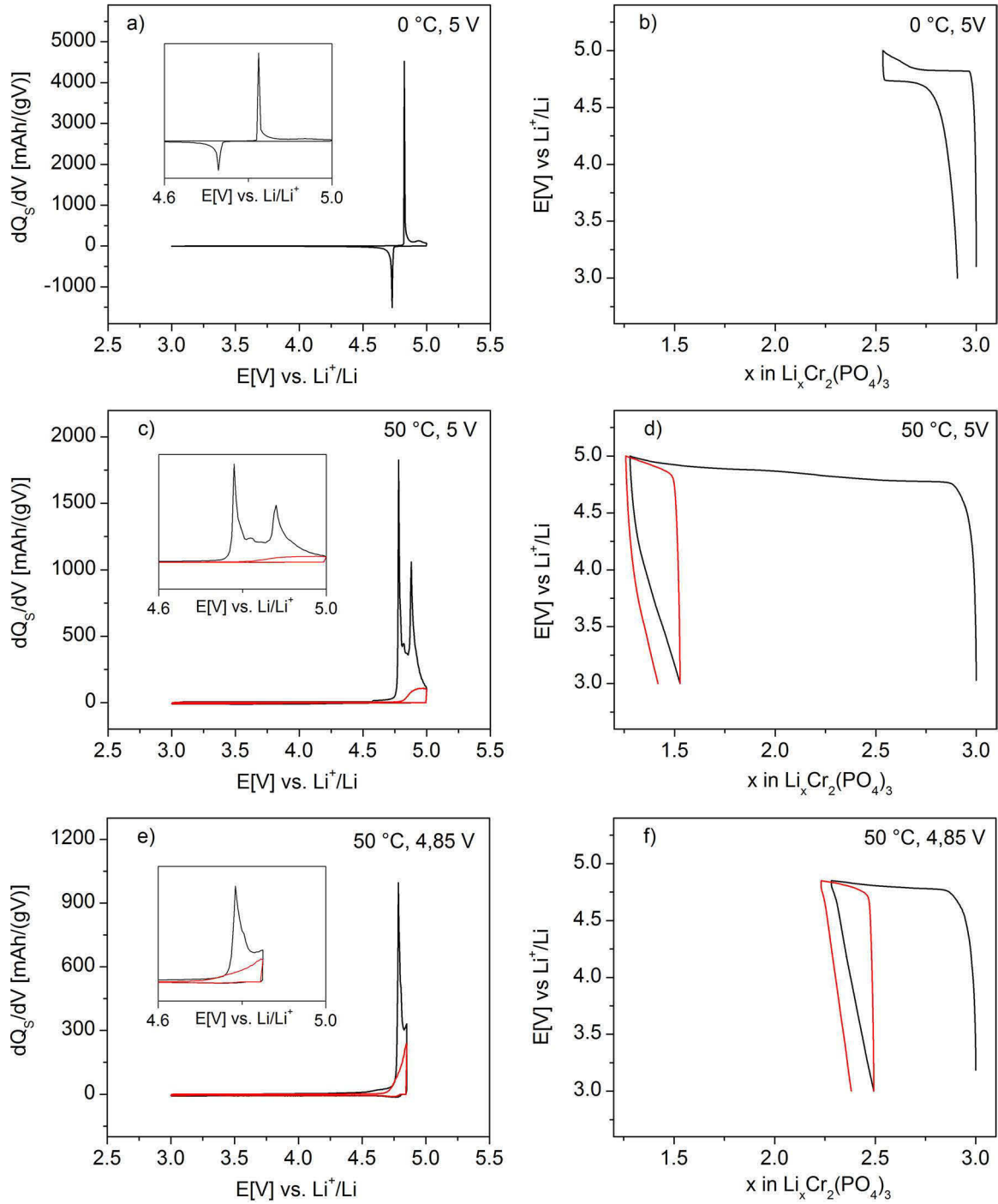


**Abbildung 8.4:** a) Spezifische oxidative und reduktive Ladungsmenge über mehrere Zyklen in Abhängigkeit von der C-Rate; b) Coulomb-Effizienz über mehrere Zyklen in Abhängigkeit von der C-Rate; c) Coulomb-Effizienz des ersten Zyklus in Abhängigkeit von der deinterkalierten Äquivalentmenge an Lithium im ersten Ladevorgang – Vergleich mit dem Experiment aus Kapitel 8.1 bzw. Abbildung 8.3; Angegeben ist die benötigte Zeit beider Experimente für den ersten Zyklus ( $\Delta x = 0.4$ ); d) differentielle Ladungsmenge des ersten Zyklus für verschiedene C-Raten in Abhängigkeit vom Potential; e) Abgelesene Oxidations- bzw. Reduktionsmaxima in Abhängigkeit von der C-Rate.

**Tabelle 8.2:** Gemessene Oxidations- und Reduktionspotentiale  $E_{Ox}$  bzw.  $E_{Red}$ , umgesetzte oxidative und reduktive Ladungsmenge  $Q_{S,Ox}$  bzw.  $Q_{S,Red}$  und Coulomb-Effizienz  $\eta_{Ah}$  beim galvanostatischen Zyklieren des  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposits bei verschiedenen Temperaturen;  $I_S = 6,54 \mu\text{A}/\text{mg}$ , entsprechend C/10; Zum direkten Vergleich ist die letzte Zeile aus Tabelle 8.1 entnommen worden.

Temperatur $U_{max}$	1. Oxidation			1. Reduktion			$\eta_{Ah}$
	$E_{Ox}$ vs. $\text{Li}^+/\text{Li}$	$Q_{S,Ox}$	$\Delta x_{Ox}$	$E_{Red}$ vs. $\text{Li}/\text{Li}^{+1}$	$Q_{S,Red}$	$\Delta x_{Red}$	
0 °C 5,000 V	4,825 V	30,4 mAh/g	0,465	4,729 V	24,3 mAh/g	0,371	79,8 %
50 °C 5,000 V	4,779 V (4,819 V) 4,879 V	112,6 mAh/g	1,721	- - -	16,2 mAh/g	0,248	14,4 %
50 °C 4,850 V	4,779 V (4,850 V)	46,9 mAh/g	0,718	(4,761 V) -	36,1 mAh/g	0,211	29,4 %
25 °C 4,820 V	4,810 V	26 mAh/g	0,400	4,760 V	15 mAh/g	0,231	57,8 %

SEI ebenfalls einen maßgeblichen Einfluss auf die Reversibilität zu haben. Die Entstehung letzterer wurde durch XPS-Untersuchungen (Kapitel 9.2) nachgewiesen. Ähnlich wie bei der anodenseitigen SEI scheint die kathodenseitige Grenzschicht eine Voraussetzung für das Zyklieren in Potentialbereichen oberhalb von 4,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  zu sein – allerdings limitiert sie auch die Diffusion der Ladungsträger und somit die Zyklierbarkeit des Kathodenmaterials.



**Abbildung 8.5:** a,c,e) Spezifische differentielle Ladungsmenge; b,d,f) Potential in Abhängigkeit von der umgesetzten Ladungsmenge – umgerechnet in den nominellen Lithiumgehalt  $x$  in  $\text{Li}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ; Schwarz: erster Zyklus; rot: zweiter Zyklus; Ladeschlussspannung und Temperaturen sind im Diagramm gekennzeichnet. Zyklus 2 bei 0 °C war wegen eines Potentiostatenfehlers nicht auswertbar.



## 9 Photoelektronenspektroskopische Charakterisierung der Chrom-Valenzzustände

Die elektrochemischen Untersuchungen im letzten Kapitel zeigen ein aktives Redoxpaar des Übergangsmetalls Chrom in der Phosphatmatrix von  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ . Dessen Valenzzustandsänderung kann mittels XPS nachgewiesen werden. Die dafür genutzte Apparatur wurde bereits im Kapitel 4.2 auf Seite 32 beschrieben. Dabei wurde auch auf die Probenpräparation und auf die Transfereinheit eingegangen, welche eine sogenannte *quasi in situ*-Charakterisierung des Kathodenkomposits ermöglicht [64]. Für die XPS-Untersuchungen wurde das LISICON-Komposit auf zwei unterschiedliche Potentialniveaus geladen. Im Falle von 4,85 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  wurde während der Oxidation äquivalent ca. 0,7 Lithium/FE umgesetzt. Eine weitere Elektrode wurde auf 5,20 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^{+1}$  geladen. Mit dieser Ladeschlussspannung konnte eine oxidative Ladungsmenge umgesetzt werden (äquivalent ca. 1,3 Lithium/FE). Dagegen fällt die Reversibilität aber deutlich geringer aus (Vergleich Tabelle 8.1 auf Seite 83). Neben diesen Proben wurden zwei weitere Elektroden auf 4,85 V und 5,20 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^{+1}$  geladen und anschließend auf 3,00 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^{+1}$  entladen, um das Reduktionsverhalten des Chroms zu überprüfen.

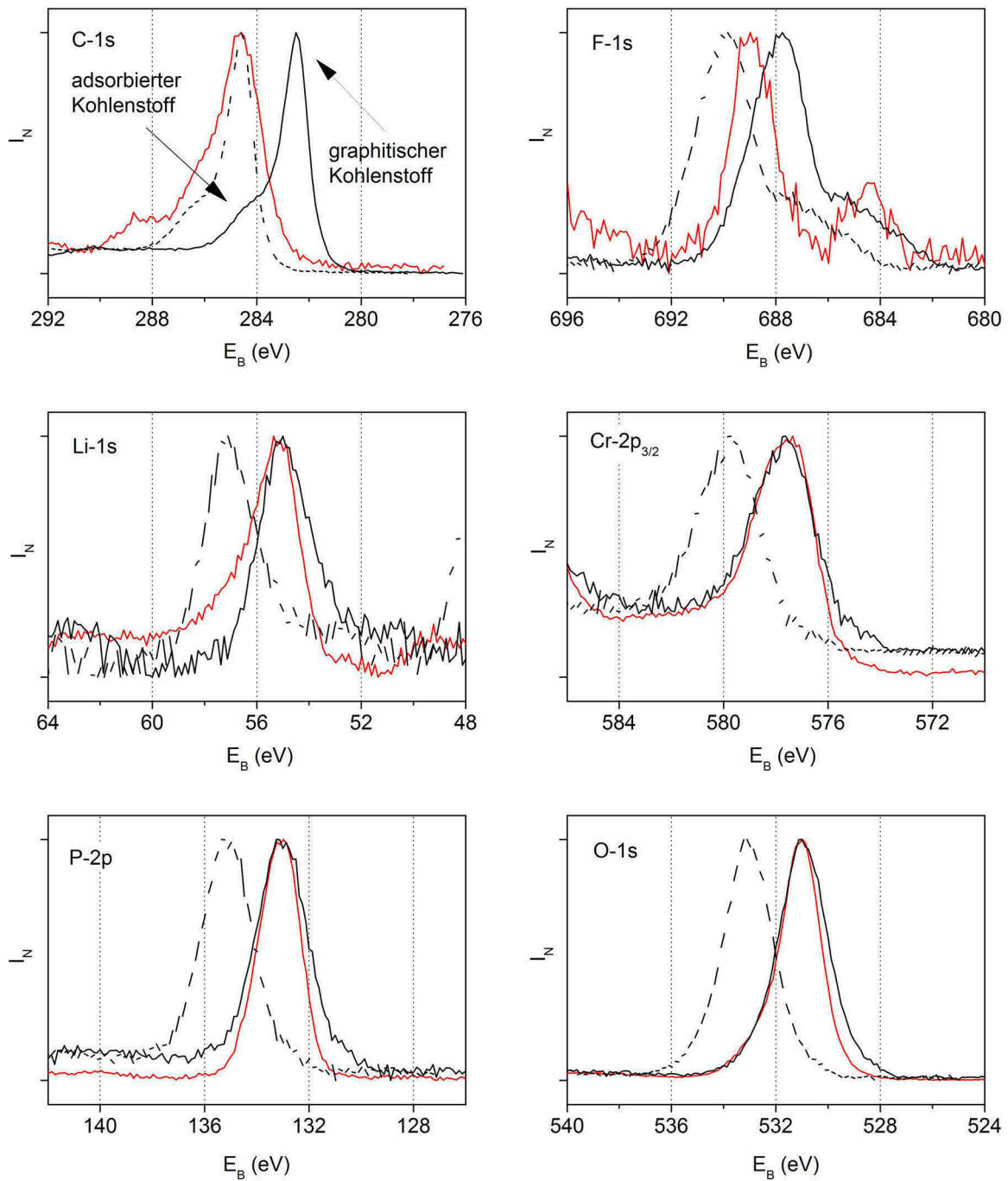
XPS-Untersuchungen ermöglichen neben der Bestimmung von Valenzzuständen auch quantitative Aussagen über die Elementzusammensetzung und die Bindungszustände. Dafür ist es notwendig, die einzelnen Spektren zu entfalten und mittels Gauß- und Lorentzfunktionen zu beschreiben. Dies setzt Referenzdaten der zu modellierenden Komponenten voraus. Wie die hier durchgeführten XPS-Untersuchungen zeigen, entstehen während der elektrochemischen Oxidation eine hohe Anzahl unbekannter Komponenten. Die Oxidation des Chroms in einer Phosphatmatrix ist nasschemisch nicht möglich. Selbst mit den starken Oxidationsmitteln  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder gasförmigen Chlor konnte keine Oxidation von  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  erzielt werden [46]. Dies erschwert die Aufklärung des genauen Reaktionsmechanismus und die Beschreibung der Reaktionsprodukte. Da keine adäquaten Referenzdaten oxidierten Chromzustände in Phosphatmatrix bekannt sind, wurde sich in dieser Arbeit auf eine qualitative Diskussion der XPS-Ergebnisse beschränkt.

## 9.1 Spektren des Ausgangszustands und Energiekalibrierung

Die geringe elektronische Leitfähigkeit des LISICON  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  kann zu Aufladungseffekten bei allen elektronenemissionsbasierten Charakterisierungsmethoden, wie bei der Photoelektronenspektroskopie oder der Rasterelektronenmikroskopie, führen. Im Gegensatz zu REM-Untersuchungen kann diesem Effekt nicht mit einer angepassten Probenpräparation (z.B. Abscheiden von Goldpaladium) oder mit dem Optimieren zahlreicher Geräteparameter (Strahlstrom, Vergrößerung, Primärelektronenstrahlenergie) entgegen gewirkt werden. Zur Verringerung von Oberflächenaufladungen werden bei XPS die Proben einer Elektronendusche (Neutralisator) ausgesetzt. Insbesondere bei der Untersuchung von Materialkompositen mit unterschiedlich elektrisch leitfähigen Komponenten, in denen Lithium teilweise in metallischer Form vorlag, konnte gezeigt werden, dass es trotz der Neutralisation zu systematischen Verschiebungen des XPS-Spektrums von bis zu 3 eV kommen kann [128]. Bei dem hier untersuchten Material ist das Lithium als Ion in der LISICON-Struktur gebunden. Dennoch erschwerte die obligatorische Beimengung des zusätzlichen Kohlenstoffs die Energiereferenzierung des Komposit-Ausgangszustands.

Es wurden reines  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Pulver und das ungeladene aber mit Elektrolyt und anschließend mit DMC gespülte Elektrodenkomposit als Referenzmaterialien untersucht. Abbildung 9.1 auf der nächsten Seite zeigt die intensitätsnormierten Spektren aller beteiligten Elemente mit verschiedenen Energiereferenzierungen. Es wird deutlich, dass die Li-1s-, Cr-2p<sub>3/2</sub>-, P-2p- und die O-1s-Spektren der Kompositprobe nach der Energiereferenzierung auf C-1s = 284,6 eV um zirka  $\Delta E_B = +2$  eV gegenüber den Spektren des reinen LISICON-Pulvers verschoben sind. Dies ist auf das Vorliegen verschiedener Kohlenstoffkomponenten zurückzuführen (C-1s-Spektrum). Im Komposit liegen ca. 10 % (w/w) als Graphit vor, dessen Signal bei ca. 2 eV geringeren Bindungsenergien als das Signal des adsorbierten Kohlenstoffs erscheint. Es wird vermutet, dass diese Verschiebung durch unterschiedliche Aufladungen im Komposit verursacht wird, welche trotz des Neutralisators nicht kompensierbar war. Da der Kohlenstoff im reinen LISICON-Pulver ausschließlich als Adsorbat vorliegt, im Komposit dagegen überwiegend als Graphit, jedoch stets auf das intensivste Signal referenziert wird, kommt es zu den in Abbildung 9.1 ersichtlichen Verschiebungen der Li-1s-, Cr-2p<sub>3/2</sub>-, P-2p- und O-1s-Spektren. Nach der Referenzierung auf O1s = 531 eV lagen alle Spektren der Elemente des  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  übereinander. Das F1s-Spektrum zeigt zusätzliche Verschiebungen. Dies wird auf die verschiedenartigen fluorhaltigen Verbindungen, wie den PTFE-Binder, den  $\text{LiPF}_6$  und dem LiF, welches aufgrund des Kontakts mit Elektrolyt entstehen kann, zurückgeführt.





**Abbildung 9.1:** Intensitätsnormierte XPS-Spektren nach verschiedener Probenpräparation und Energiekalibrierung: reines  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Pulver, Energiekalibrierung auf C-1s = 284,6 eV (rotes, durchgezogenes Spektrum);  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposit, zunächst eingelegt in Elektrolyt, danach gewaschen in DMC, Energiekalibrierung auf C-1s = 284,6 eV (schwarzes gestricheltes Spektrum); selbe Probe wie vorher, aber Energiekalibrierung auf O-1s = 531 eV (schwarzes durchgezogenes Spektrum).

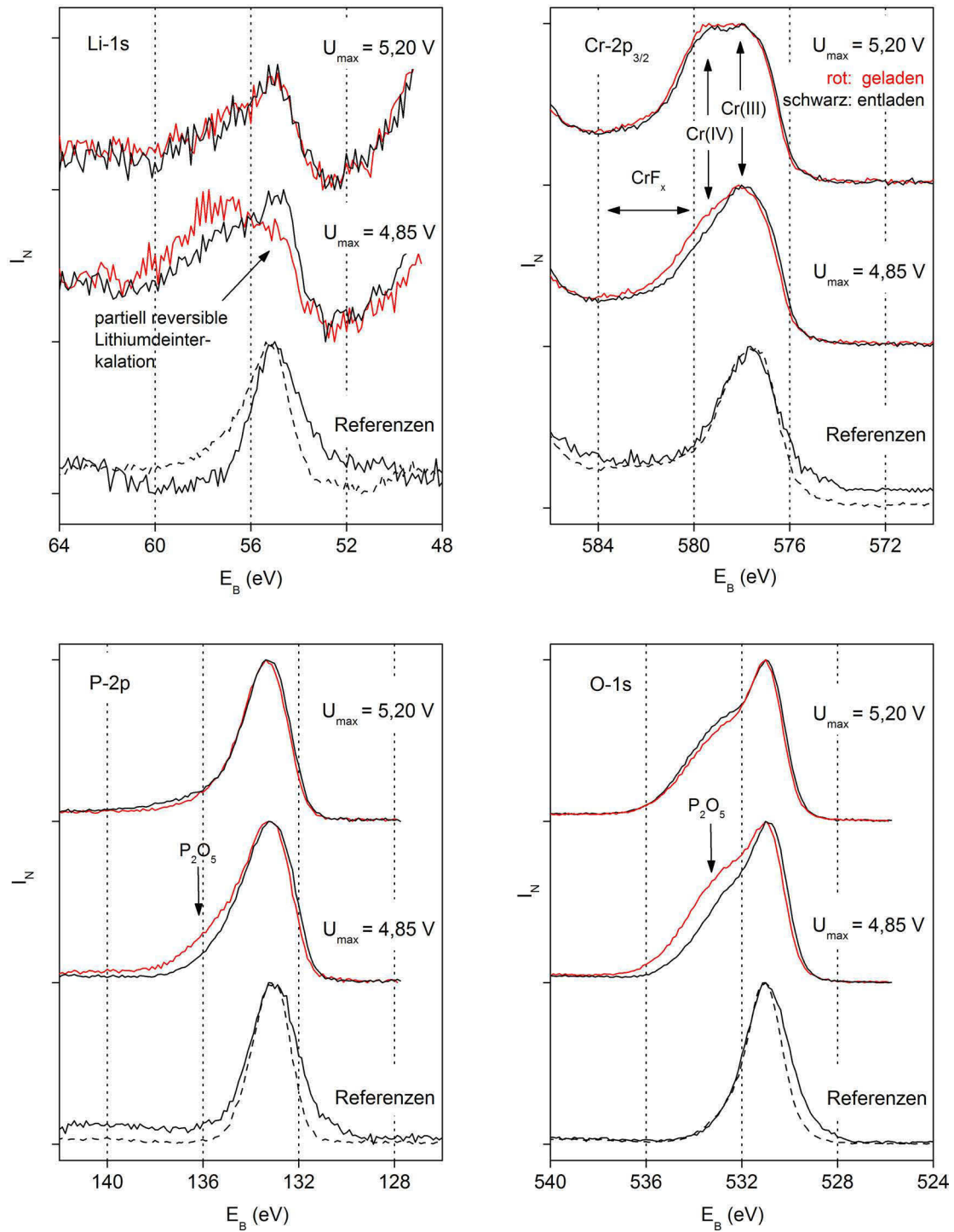
## 9.2 Charakterisierung der oxidierten Zustände

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Energieverschiebungen konnten bei den zyklisierten Proben nicht festgestellt werden. Dennoch wurden alle Spektren auf  $O-1s = 531$  eV kalibriert, um eine Vergleichbarkeit mit dem unzyklierten Komposit zu gewährleisten. In Abbildung 9.2 auf der nächsten Seite sind die Spektren des Ausgangszustands den Spektren der zyklisierten Zustände gegenübergestellt. Im nachfolgenden Text werden die Beobachtungen und Interpretationen elementspezifisch diskutiert:

### Chrom:

Das Maximum des Cr- $2p_{3/2}$ -Peaks liegt bei 577,6 eV und damit um etwa 0,6 - 0,8 eV höher als beim dreiwertigen Chrom in oxidischer Umgebung. So ist der Cr- $2p_{3/2}$ -Peak des  $LiCrO_2$  bei 577,0 eV oder des  $Cr_2O_3$  bei 576,8 eV zu erwarten [129]. Diese Differenz kann mit dem induktiven Effekt der Phosphatanionen im  $Li_3Cr_2(PO_4)_3$  erklärt werden (siehe Kapitel 3, Seite 29). Nachdem das Komposit auf 4,85 V vs.  $Li^{+1}/Li$  geladen wurde, konnte eine Schulter bei höheren Bindungsenergien festgestellt werden. Beim weiteren Laden auf 5,2 V vs.  $Li^{+1}/Li$  erhöhte sich deren Intensität und der resultierende zweite Peak lag bei  $E_B = 579,2$  eV. Die Arbeitsgruppen um Allen [130] und Rosseinsky [131] haben XPS-Spektren zahlreicher Verbindungen mit verschiedenen Chromoxidationszuständen gemessen. Demnach liegt die Bindungsenergie von 579,2 eV im Bereich der oxidischen Chrom(VI)-Verbindungen, deren Cr- $2p_{3/2}$ -Peaks zwischen  $E_B = 579,1$  eV ( $BaCrO_4$ ) und  $E_B = 579,9$  eV ( $CaCrO_4$ ) erscheinen. Wie bereits beschrieben, wurden für Chrom(III)-Verbindung in einer Phosphatmatrix zirka 0,6 eV höhere Bindungsenergien nachgewiesen, als für die bindungsstärksten Chrom(III)-Verbindungen in oxidischer Umgebung entsprechend der Literatur zu erwarten sind. Im gleichen Maße kann von einer Verschiebung der XPS-Spektren höhervalenter Chromzustände ausgegangen werden. Somit wären etwaige Cr- $2p_{3/2}$ -Peaks von Chrom(VI) in Phosphatmatrix bei Bindungsenergien ab 580,5 eV zu erwarten. Folglich ist das hier festgestellte Maximum bei 579,2 eV nicht einer Chrom(VI) – sondern wahrscheinlich einer Chrom(IV)-Verbindung in einer Phosphatmatrix zuzuordnen. Allerdings sind höhervalente Chromzustände nicht ausgeschlossen, da die beschriebene Schulter bis zu Bindungsenergien von 584 eV reicht. Letzteres kann aber auch mit der Bildung diverser Cr-F-Verbindung erklärt werden, welche nach Allen und Tucker Bindungsenergien bis 583 eV aufweisen [129]. Verschiedene Cr-F-Verbindungen könnten durch den Kontakt mit dem Elektrolyt entstehen, welcher immer Spuren von Flusssäure enthält, was unter anderem die Entstehung einer sogenannten Solid-Elektrolyte-Interface (SEI) fördert. Wie die Spektren des Lithiums bestätigen, scheint eine kathodenseitige SEI auch beim Zyklieren des  $Li_3Cr_2(PO_4)_3$ -Komposits zu entstehen.

Im Chromspektrum der Abbildung 9.2 (5,20 V) sind keine Unterschiede zwischen geladenem (rot) und entladene Zustand (schwarz) erkennbar. Dagegen ist die Intensität der beschriebenen Schulter der schwarzen Kurve im Chromspektrum (4,85 V) merklich geringer als die



**Abbildung 9.2:** Intensitätsnormierte XPS-Spektren nach dem elektrochemischen Zyklieren mit Energiekalibrierung auf O-1s = 531 eV: unten) Referenzen: reines  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Pulver (gestrichelt) und Komposit (durchgezogen); mittig)  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposit geladen auf 4,85 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ; oben)  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposit geladen auf 5,20 V; rot) geladen auf angegebenes  $U_{max}$ ; schwarz) geladen auf angegebenes  $U_{max}$  und entladen auf 3 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$

der roten Kurve. Dies steht im Einklang mit den elektrochemischen Reversibilitätseigenschaften bei verschiedenen Ladeschlussspannungen, wie sie im Kapitel 8.1 ab Seite 79 beschrieben wurden. Bei einer Ladeschlussspannung von 4,85 V wurden zirka 0,68 Lithium/FE umgesetzt. Die Coulomb-Effizienz im ersten Zyklus betrug ca. 62 %. Wie das Chromspektrum der Abbildung 9.2 (4,85 V) zeigt, geht dies mit einer teilweisen Reduktion des Chrom(IV) zurück zu Chrom(III) einher.

#### **Lithium:**

Im Ausgangszustand liegt das Maximum des Li-1s-Peaks bei einer Bindungsenergie von 55,1 eV, was 0,7 eV höher ist als die Lage des Li-1s-Peaks von  $\text{LiCrO}_2$  [130]. Dies ist erneut durch den induktiven Effekt der Phosphatmatrix begründet. Die Li-1s-Spektren 4,85 V und 5,20 V sind durch ein Rauschen im Signalverlauf gekennzeichnet, was an der geringen absoluten Intensität des Signals liegt. Dies ist überraschend, da selbst nach dem Laden auf 5,2 V vs.  $\text{Li}^{+1}/\text{Li}$  noch 1,5 Lithium/FE im  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  erwartet werden. Dies lässt die Vermutung zu, dass die Lithiumdeinterkalation überwiegend an den Kristallitoberflächen stattfindet. Im 4,85 V-Spektrum erscheint die Schulter der schwarzen Kurve bei 55,1 eV (siehe Markierung) höher als die der roten, was im Einklang mit der partiell reversiblen Lithiumdeinterkalation steht. Folglich kann dieser Effekt im 5,20 V-Spektrum nicht festgestellt werden. Auffallend ist die breite Schulter in den 4,85 V- und 5,20 V-Spektren bei Bindungsenergien  $E_B > 56$  eV mit einem Maximum bei ca. 57,1 eV. Dies legt die Entstehung einer LiF-Spezies (56,9 eV) nahe [132], welche das Hauptprodukt bei der Zersetzung des Leitsalzes  $\text{LiPF}_6$  darstellt. Bei dieser Zersetzungsreaktion wird in der Literatur außerdem die Entstehung fluoridhaltiger Nebenprodukte wie  $\text{Li}_x\text{PF}_y$  oder  $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$  vermutet [15, 133]. Somit stützt diese breite Schulter die Vermutung, dass eine kathodenseitige SEI (bzw. auch SPI) während des Zyklierens des  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposits gebildet wird.

#### **Phosphor:**

Bei allen Spektren liegt das Peakmaximum bei 133,3 eV. In der Literatur wird eine Bindungsenergie von 133,6 eV für den P-2p-Peak des  $\text{CrPO}_4$  angegeben [134]. Dies bestätigt die Präsenz der Phosphatgruppe im  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ . Nach dem Zyklieren erscheint eine kleine Schulter bei Bindungsenergien von ca. 136 eV, dessen Intensität nach dem Entladen von 4,85 V auf 3,00 V vs.  $\text{Li}^{+1}/\text{Li}$  geringer wird. Diese Schulter ist auch im 5,20 V-Spektrum erkennbar, wobei keine Intensitätsunterschiede zwischen der roten (geladener Zustand) und der schwarzen Kurve (entladener Zustand) festgestellt werden können. Dies bestätigt ein teilreversibles Verhalten, wenn die Ladeschlussspannung auf 4,85 V begrenzt wird. Nach den Studien von Gresch und Müller kann diese Schulter  $\text{P}_2\text{O}_5$  zugeschrieben werden (P-2p bei 135,8 eV). Die Entstehung dieser Verbindung bestätigt sich durch die Sauerstoffspektren.

#### **Sauerstoff:**

Der als Referenz genutzte Hauptpeak liegt bei 531 eV. Daneben bildet sich eine breite Schul-

ter bis hin zu 536 eV aus. Entsprechend Gresch und Müller würde das die Entstehung von  $\text{P}_2\text{O}_5$  bestätigen [135]. Diese Verbindung ist aus  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Molekülen aufgebaut. Im diesem Molekül ist jedes Phosphoratom tetraedisch von vier Sauerstoffatomen umgeben, wobei es drei davon mit den anderen drei Phosphoratomten teilt [136]. Gresch und Müller haben für diese Verbindung zwei O-1s-Peaks bei 528,8 eV und 534,5 eV gemessen und dem verschiedenartig gebundenen Sauerstoff zugeordnet. Im 4,85 V-Spektrum nimmt die Intensität der Schulter nach dem Entladen ab, was eine teilweise Reversibilität der ablaufenden Reaktionen vermuten lässt.

Die qualitative Auswertung der XPS-Spektren verschiedenartig geladener  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Kompositproben lässt sich in folgenden Stichpunkten zusammenfassen:

- Beim elektrochemischen Zyklieren bis hin zu 4,85 V vs.  $\text{Li}^{+1}/\text{Li}$  kommt es zu einer teilreversiblen Oxidation des Chroms(III) in der Phosphatmatrix. Vermutlich entstehen Chrom(IV)-Verbindungen.
- Beim Entladen von 5,2 V auf 3,0 V vs.  $\text{Li}^{+1}/\text{Li}$  konnte keine Reduktion des höhervalenten Chromzustands festgestellt werden – eine Chrom(VI)-Verbindung kann aber weitestgehend ausgeschlossen werden.
- Nach dem Zyklieren konnten Li-F-Verbindungen nachgewiesen werden, was sich mit der Bildung einer Kathoden-Elektrolyt-Grenzschicht erklären lässt (entsprechend Edström et al. auch als SPI – *Solid Permeable Interface* bezeichnet [15]). Vermutlich bewirkt diese eine Stabilisierung des Elektrolyts bis zu einem Potential von 5,3 V vs.  $\text{Li}^{+1}/\text{Li}$ .
- Die Phosphor- und Sauerstoffspektren deuten die Entstehung des Phosphorpentaoxids  $\text{P}_2\text{O}_5$  an.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich folgende Reaktionsgleichung für die Oxidation des Chroms bei gleichzeitiger Dekinterkalation von einem Lithium/FE postulieren:



Die Reaktionsprodukte zeigen die Entstehung einer Chromylverbindung (Chrom-Sauerstoff-Doppelbindung) und den Ausbau von  $\text{P}_2\text{O}_5$  aus der Struktur des  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ . Das Phosphorpentaoxid reagiert mit Wasser auf dem Wege über Polyphosphorsäuren zur Orthophosphorsäure [136]. Solche Reaktionen sind hier nicht auszuschließen, da sich im Elektrolyt immer Spuren von Wasser befinden, welche den direkten Nachweis von  $\text{P}_2\text{O}_5$  erschweren. Allerdings müssten 22 at% weniger Phosphor in der  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Struktur vorliegen. Außerdem sollten außergewöhnlich kurze Chromsauerstoffverbindungen zu finden sein. Die Verifizierung beider Phänomene kann durch eine Verfeinerung der Atombesetzungszahlen bzw. Atompositionen im Rahmen der *in situ*-Strukturuntersuchung erfolgen, deren Ergebnisse im Kapitel 11.5 ab Seite 119 dargestellt werden.



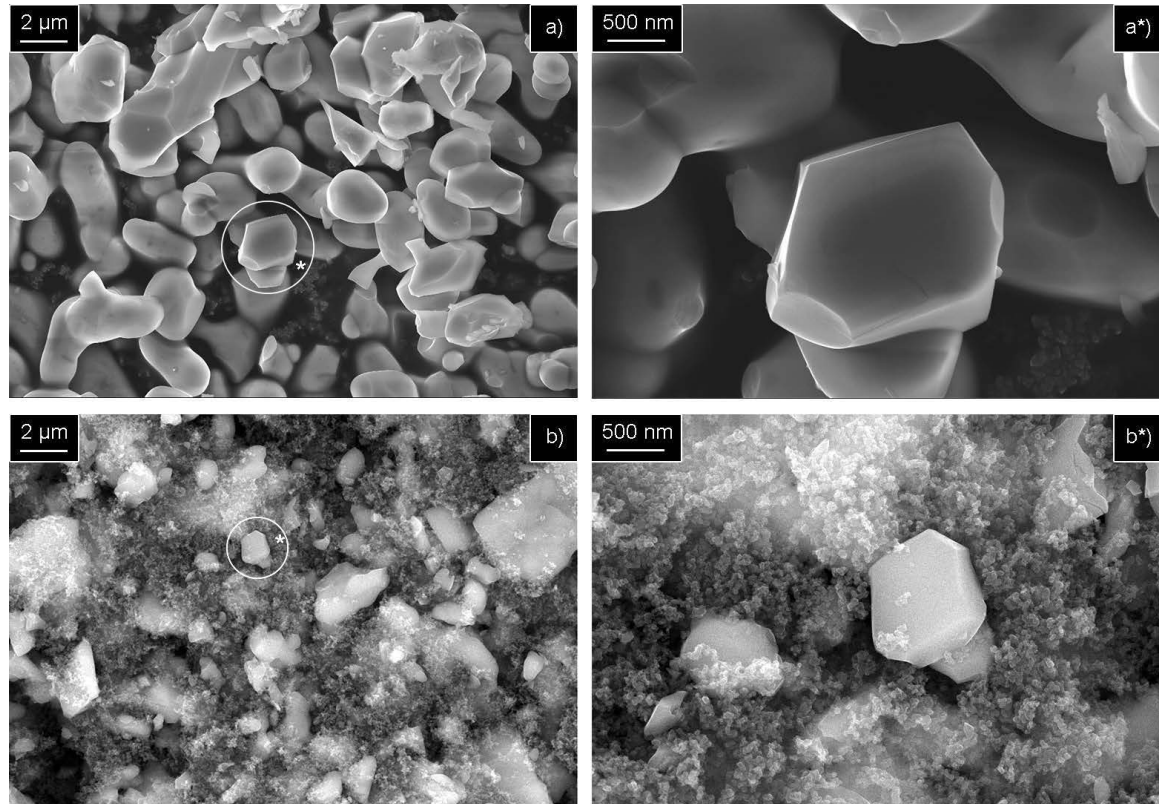
# 10 Rasterelektronenmikroskopische Morphologieuntersuchungen

## 10.1 REM-Aufnahmen des Ausgangszustands

In Abbildung 10.1 auf der nächsten Seite sind Kristallite des unzyklierten  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  gezeigt. Die Abbildungen a) und a\*) zeigen das Material direkt nach der Synthese, Abbildung b) und b\*) nach der Beimengung der Kohlenstoffbinder Mischung und anschließendem Mörsern. Direkt nach der Synthese können gleichmäßig große Pulverpartikel mit einem Durchmesser von ca.  $2\text{ }\mu\text{m}$  festgestellt werden. Die Facetten des markierten Partikels lassen vermuten, dass sich bei diesem Partikel um einen kleinen Einkristall handelt. Eine Zwillingsbildung ist nicht auszuschließen. So befindet sich direkt hinter dem markierten Partikel ein weiteres angewachsenes Teilchen. Nach dem Mörsern (25 mg Komposit, 5 min im Achatmörser) verringerten sich die Partikelgrößen auf Werte zwischen 500 nm und  $2\text{ }\mu\text{m}$ . Die Kohlenstoffbinder Mischung ist gleichmäßig um die  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Partikel verteilt.

## 10.2 REM-Aufnahmen des oxidierten Zustands

Abbildung 10.2 auf Seite 101 zeigt das in DMC gewaschene Elektrodenkomposit nach dem Laden bis 4,9 V bzw. 5,2 V vs.  $\text{Li}^{+1}/\text{Li}$ . Die Größe der Partikel blieb unverändert. Jedoch konnten zahlreiche Teilchen mit einer charakteristischen Mikrostruktur gefunden werden, auf welche die markierten Bereiche in der Übersichtsaufnahme b) hindeuten. Die Aufnahme b\*) zeigt ein  $\text{Li}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Partikel mit parallelen Rissen in einem Abstand von ca. 200 nm, welche in diesem Fall zu einer Separation in fünf scheibenförmigen Teilchen führen. Nach dem Laden auf 5,2 V vs.  $\text{Li}^{+1}/\text{Li}$  konnte keine vermehrte Anzahl betroffener Partikel festgestellt werden. Jedoch fallen Gruppen mit transkristallinem Rissverlauf auf (Abbildung c und c\*). Vermutlich handelt es sich dabei um eine Verzwilligung, wobei sich die Rissrichtung entsprechend der Lage der Kristallite ändert und somit durch eine Vorzugsrichtung der Kristalle definiert zu sein scheint.

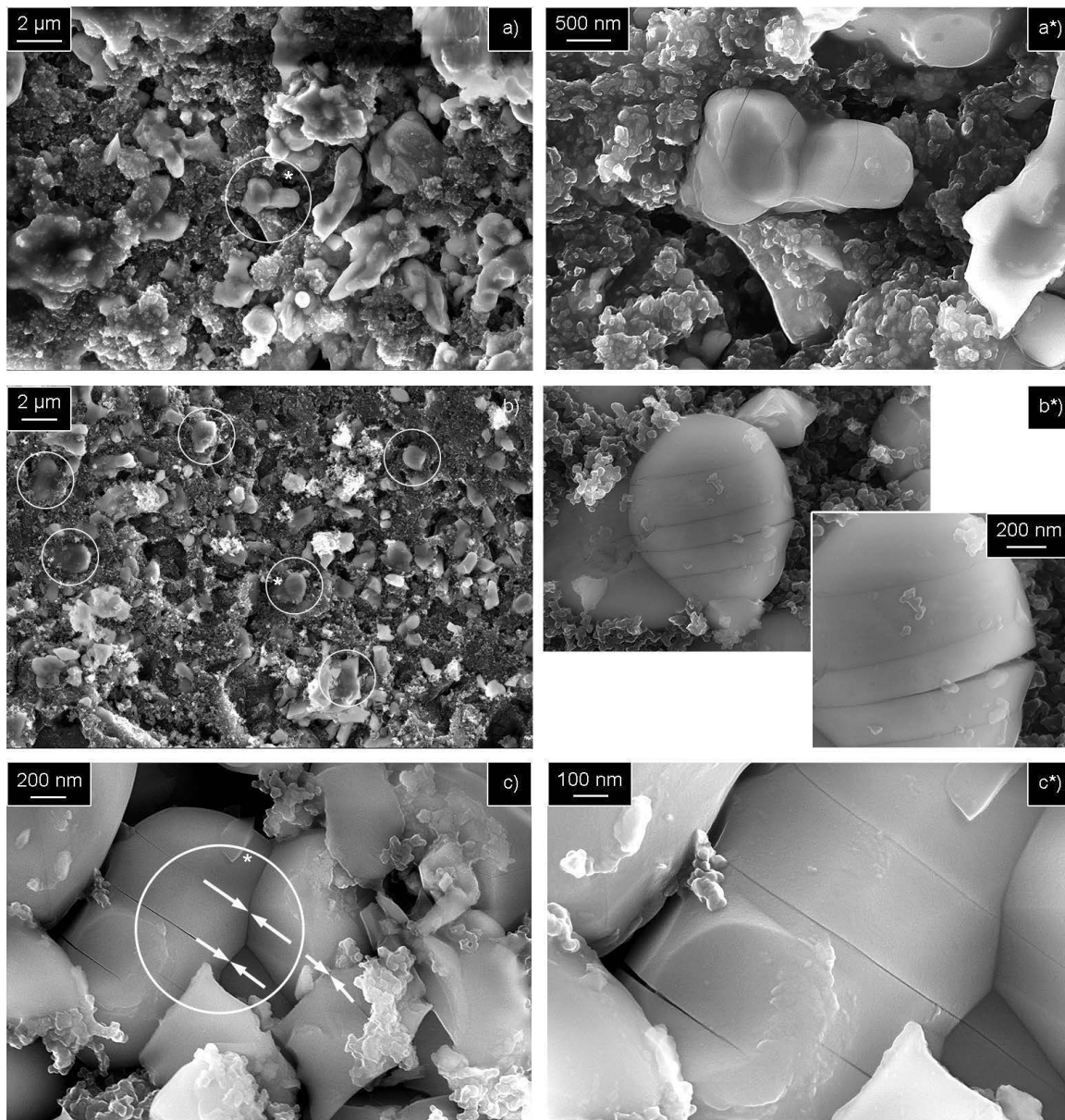


**Abbildung 10.1:** REM SE-Aufnahmen des unzyklierten  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ : a) reines Pulver; b) Komposit; a\*) bzw. b\*) sind Vergrößerungen der kreisförmig markierten Bereiche; REM-Parameter:  $E_B = 20 \text{ keV}$ ,  $wd = 5 \text{ mm}$ ,  $d_{Ap} = 10 \text{ µm}$ , Inlens-Detektor.

### 10.3 Diskussion zur kritischen Kristallitgröße

Derartige Ermüdungserscheinungen werden bei zahlreichen Kathodenmaterialien während der Lithiuminter- und deinterkalation festgestellt. Eine vergleichbare Mikrostruktur wurde beispielsweise beim Zyklieren des Schichtoxids  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  nachgewiesen [137]. Eingehend wird die Rissausbildung bei der Lithiumdeinterkalation aus der Olivin-Struktur des  $\text{LiFePO}_4$  beschrieben: Der Phasenübergang zu  $\text{FePO}_4$  geht mit einer anisotropen Gitterparameteränderung und somit mit einem mehrachsigen Spannungszustand einher. In diesem Zusammenhang beschreiben Hu et al. eine sogenannte „kritische Kristallitgröße“ [138]. Der Durchmesser eines Kristallits ist direkt proportional zur frei werdenden elastischen Energie infolge eines Risses. Ist diese höher als die Oberflächenenergie, die für die zusätzlichen Grenzflächen benötigt wird, kommt es zur Rissausbildung. Mit dieser Annahme und dem Modell würfelförmiger Kristallite wird die kritische Kristallitgröße für  $\text{LiFePO}_4$  zu 58 nm berechnet [138]. Näherungsweise kann diese Theorie durch experimentelle Ergebnisse bestätigt werden. So werden heutzutage in kommerziellen Batteriesystemen  $\text{LiFePO}_4$ -Komposite mit Korngrößen  $< 50 \text{ nm}$  eingesetzt, welche keine derartigen Mikrostruktureffekte zeigen





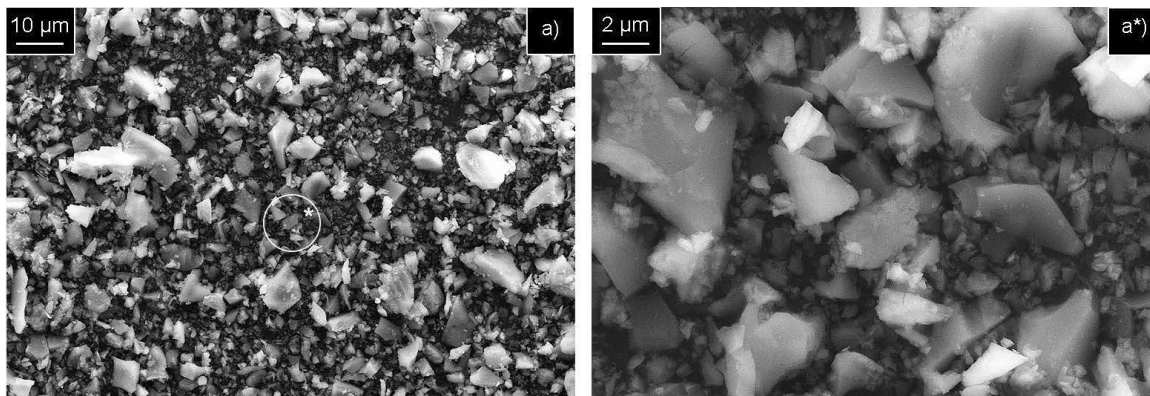
**Abbildung 10.2:** REM SE-Aufnahmen des elektrochemisch oxidierten  $\text{Li}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposits: a + b):  $U_{\max} = 4,9 \text{ V}$  vs.  $\text{Li}^{+1}/\text{Li}$ ; c):  $U_{\max} = 5,2 \text{ V}$  vs.  $\text{Li}^{+1}/\text{Li}$ ; kreisförmig markiert: Kristallite mit charakteristischer Mikrostruktur; Pfeile kennzeichnen den Rissverlauf; a\*), b\*) bzw. c\*) stellen Vergrößerung der mit Sternchen markierten Bereiche dar; REM-Parameter:  $E_B = 20 \text{ keV}$ ,  $wd = 5 \text{ mm}$ ,  $d_{Ap} = 10 \text{ µm}$ , Inlens-Detektor.

[11, 139, 140]. Dagegen zeigten Kristallite mit einem Durchmesser von ca. 200 nm noch ausgeprägtes Risswachstum, wie ausführliche TEM-Messungen der Arbeitsgruppe um Gabrisch et al. zeigten [141]. Sie wiesen außerdem nach, dass die Trennfläche parallel zur am niedrigsten indizierten Gitterebene verläuft und die Risse beginnend auf der Kristallitoberfläche nach innen wachsen.

Die Erkenntnisse zu  $\text{LiFePO}_4$  legen nahe, dass die Kristallitgröße von  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  ebenfalls minimiert werden sollte, um die Ermüdungsprozesse durch die Mikrostrukturbildung zu reduzieren. Dafür wurden zwei Ansätze verfolgt:

- Kristallitgrößenminimierung während der Synthese
- Nachbearbeitung des Materials in der Kugelmühle

Die Herausforderung Kristallitgrößen im Nanometerbereich zu synthetisieren besteht darin, die notwendige Einphasigkeit des Materials zu erreichen und nachzuweisen. Dieser Ansatz wird innerhalb der Dissertation von A. Schnabel verfolgt, welche zum Ende dieser Arbeit noch nicht abgeschlossen war [142]. Beim zweiten Ansatz wurde das phasenreine Ausgangsmaterial mit verschiedenen Schwingfrequenzen, Zeiten und Materialmengen in einer Kryohochenergiekugelmühle der Firma Retsch bei  $-196^\circ\text{C}$  gemahlen. Genutzt wurde ein Mahlbecher aus Edelstahl mit einem Volumen von 2 ml, welcher drei Edelstahlkugeln mit einem Durchmesser von 5 mm beinhaltet. Wie die REM-Aufnahmen der Abbildung 10.3 auf der nächsten Seite zeigen, konnte selbst nach 24 h Mahldauer bei 15 Hz keine homogene Kristallitgrößenverteilung in einer Pulverprobe mit einer Masse von  $m = 50\text{ mg}$  erreicht werden. Zwar lagen zahlreiche Kristallite mit einem Durchmesser kleiner als 500 nm vor – der überwiegende Teil des Volumens wird aber weiterhin von Kristalliten mit einer Größe von 1 - 2  $\mu\text{m}$  bestimmt. Es kann davon ausgegangen werden, dass das Material durch den erhöhten Energieeintrag stark gestresst wird. Die starken Verformungen, Kristalldefekte und Eigenspannungen haben negative Einflüsse auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit. Galvanostatische Experimente mit dem gemahlenen und als Komposit eingesetzten  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Pulver zeigten ein stark verringertes De- und Interkalationsvermögen. Daher wurde entschieden, die Aufklärung der Ermüdungsprozesse am konventionell präparierten Komposit aufzuklären. So geht die Mikrostrukturausbildung mit einer anisotropen Gitterparameteränderung einher, wie die Strukturuntersuchungen im Kapitel 11 zeigen.



**Abbildung 10.3:** REM SE-Aufnahmen des gemahlenen  $\text{Li}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Pulvers: a): Übersichtsaufnahme a\*): Vergrößerung des mittels Sternchen markierten Bereichs; Mahlparameter: Dauer = 24 h, Schwingfrequenz = 15 Hz, Materialmenge = 50 mg; REM-Parameter:  $EB = 20$  keV,  $wd = 5$  mm,  $d_{Ap} = 30$  µm, SE-Detektor.



# 11 *In situ*-Strukturuntersuchung

Auf erste Ergebnisse der *in situ*-Charakterisierung des  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposits wurde bereits im Kapitel 7 eingegangen, wobei das Hauptaugenmerk auf der Leistungsfähigkeit hinsichtlich der Diffraktogrammqualität, der zeitlichen und instrumentellen Auflösung und des verfügbaren  $q$ -Bereiches konzentriert lag. Dieses Kapitel beschreibt die strukturellen Phänomene, welche während der elektrochemischen Oxidation des Chroms im  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposit auftreten. Für das zugehörige *in situ*-Experiment wurden folgende Parameter eingestellt:

## Diffraktometer:

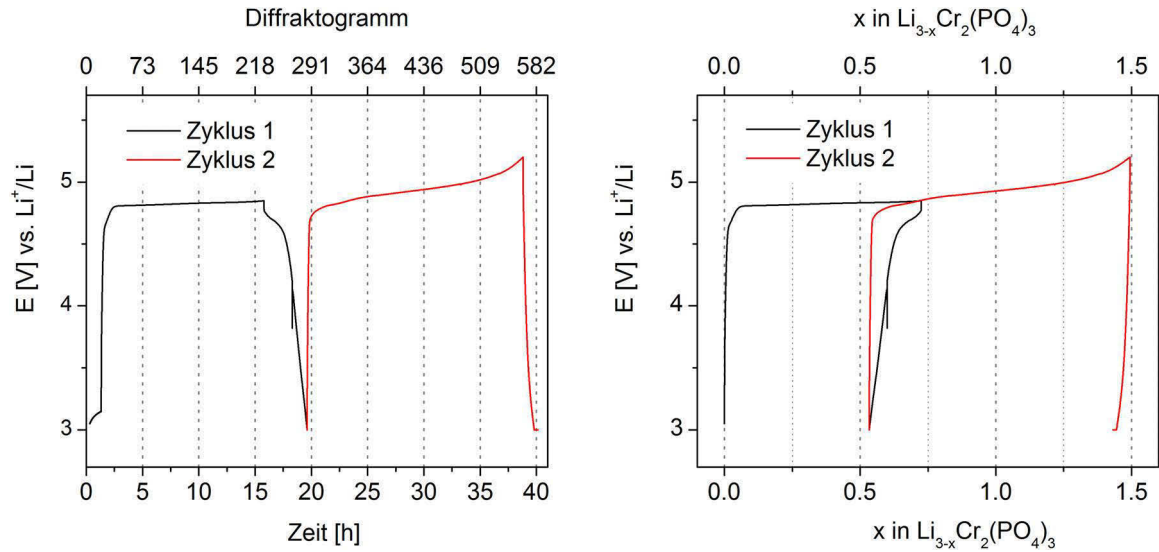
- 2D-Detektorabstand = 1,6 m;  $s_x = 1666$  Pixel;  $s_y = 1035$  Pixel (jew. 20 Pixel Rand abgezogen)
- zu erwartendes  $q_{max} = 7,4 \text{ \AA}^{-1}$  bzw.  $2\theta_{max} = 13,9^\circ$  (Gleichungen auf Seite 65)
- zeitliche Auflösung: 4 min/Diffraktogramm (2 min Belichtungszeit, 2 min Dunkelfeld, Einzellhalter); Anzahl der Diffraktogramme: 589: 1x Ausgangszustand + 582 während des Zyklierens + 6 nach Abschalten des elektrochemischen Zyklierens
- Messdauer: ca. 40 h

## Elektrochemie:

- Kathode: Pellet mit  $m = 29$  mg (davon 80 % (w/w) Aktivmaterial), Durchmesser = 8 mm, Pressdruck: 18 MPa
- Anode: Lithiumfolie, Durchmesser = 10 mm
- $I_s = 3,27 \text{ \mu A/mg}$  entspricht C/20
- Ladeschlussspannung: Zyklus 1:  $U_{max} = 4,85$  V; Zyklus 2:  $U_{max} = 5,20$  V

## 11.1 Elektrochemisches Verhalten in der *in situ*-Zelle

Der Spannungsverlauf und die umgesetzte Ladungsmenge sind in den Diagrammen der Abbildung 11.1 auf der nächsten Seite dargestellt. Im ersten Zyklus konnten 0,72 Li/FE deinterkaliert, jedoch nur 0,2 Li/FE reinterkaliert werden. Die verringerte Coulomb-Effizienz gegenüber den *Swagelok*®-Experimenten kann zum einen mit einer erhöhten Zyklierzeit

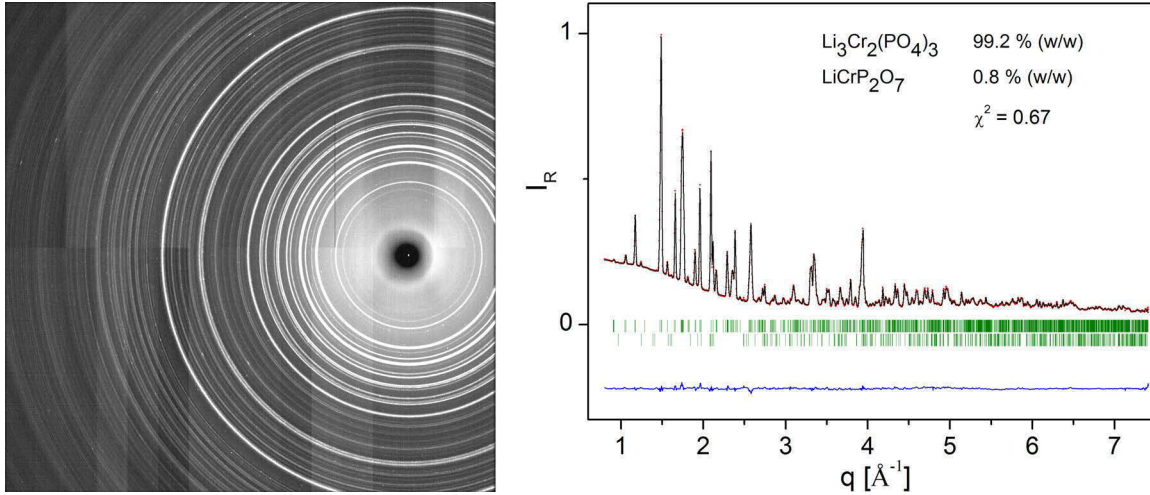


**Abbildung 11.1:** Elektrochemisches Verhalten des  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposits während des *in situ*-Experiments

(erster Ladezyklus benötigte ca. 14 h) und einer damit einhergehenden Elektrolytzersetzung, aber auch mit kinetischen Limitierungen aufgrund der höheren Aktivmasse (dickere Kathode) begründet werden. Jedoch genügt auch die geringe Reversibilität, um strukturelle Änderungen während der Reinterkalation zu beobachten. Im zweiten Zyklus wurden äquivalent ca. ein Lithium/FE deinterkaliert, womit ein nomineller Lithiumgehalt von 1,5/FE erreicht werden konnte. Wie auch schon bei den *Swagelok*<sup>®</sup>-Experimenten, führen erhöhte Ladeschlussspannungen zu einem extrem verringerten Reinterkalationsvermögen.

## 11.2 Strukturmodell des Ausgangszustands

Zur Lösung des Strukturmodells einer komplett montierten *in situ* Zelle mit allen aktiven und inaktiven Phasen wurden die Hauptkomponente und alle inaktiven Komponenten an der Beamline P02.1 separat gemessen (Abbildung 7.3 auf Seite 58) und deren Einzelstrukturmodelle angepasst. Als  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Probe diente ein ca. 20 mg schweres Pellet mit einem Durchmesser von 8 mm. Das zu verfeinernde Strukturmodell des Aktivmaterials basiert auf den Einkristalldaten von E. Mosymow (siehe Kapitel 3) [46]. Neben den Atompositionen (außer die drei Lithiumlagen) wurden die vier Gitterparameter  $a, b, c$  und  $\beta$  und der isotrope allgemeine Temperaturfaktor  $B_{ov}$  verfeinert. Um etwaige Verzerrungen des Gitters bzw. Kristallitgrößeneffekte zu berücksichtigen, wurden die isotropen Mikrostrukturparameter  $X$  (Eigenspannung) und  $Y$  (Kristallitgrößen) freigegeben. Das 2D-Diffraktogramm und das Ergebnis der Rietveldverfeinerung ist in der Abbildung 11.2 auf der nächsten Seite dargestellt. Bei den unbekannten Reflexen u.a. bei  $q = 1,25 \text{ \AA}^{-1}$  handelt es sich höchstwahrscheinlich um monoklines  $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$ , welches nach Ivashkevich et al. in der Raumgruppe



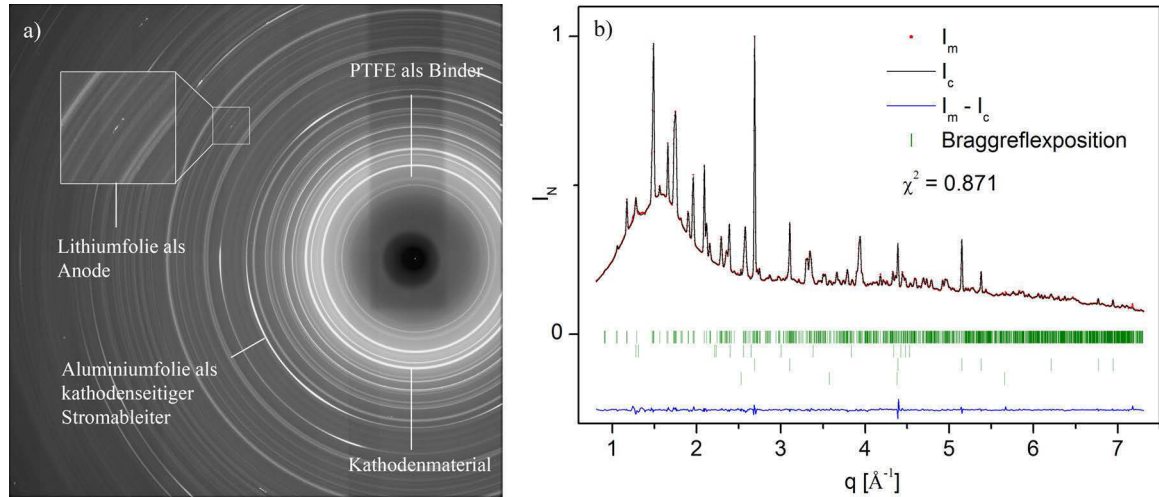
**Abbildung 11.2:** Links: 2D-Diffraktogramm des  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Ausgangszustands, welches mittels *FIT2D* voll integriert wurde; Rechts: dazugehöriges 1D-Diffraktogramm und Rietveldverfeinerung: Rot =  $I_m$ , Schwarz =  $I_c$ , Blau =  $I_m - I_c$ , Grün = Position der Bragg-Reflexe (oben Hauptphase, unten Nebenphase  $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$ ).

**Tabelle 11.1:** Gitter- und Mikrostrukturparameter nach Rietveldverfeinerung des  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Ausgangszustands, Pulvermessung mittels Synchrotronstrahlung

$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$\beta$ [°]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]	$X$	$Y$
8,455(5)	8,549(3)	11,876(4)	90,41(6)	858,5(2)	0,03(5)	0,0000(1)

$\text{P2}_1$  vorliegt [143]. Der Phasenanteil beträgt allerdings nur 0,8 % (w/w) und die angegebene Unsicherheit der Phasenanteils gibt *Fullprof* mit 0,5 % (w/w) an. Ein geringer Wert des Güteparameters  $\chi^2$  und die Differenzkurve deuten auf eine erfolgreiche Strukturmodell Anpassung hin. Die Gitter- und Mikrostrukturparameter des  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Ausgangszustands können der Tabelle 11.1 entnommen werden. Detaillierte Informationen zu den Atompositionen finden sich im Anhang A.3 auf Seite 144. Es wird davon ausgegangen, dass etwaige Gitterverzerrungen ausschließlich lorentzförmige Beiträge zur Profildfunktion liefern. Damit kann aus  $X = 0,03(5)$  gemäß Gleichung 2.38 auf Seite 19 eine geringfügige Gitterverzerrung von  $\epsilon = 0,024$  % berechnet werden. Dieser Wert liegt innerhalb der in Tabelle 7.5 auf Seite 74 angegebenen Auflösungsvermögens des Messplatzes.  $Y$  wird auf einen Wert nahe null verfeinert, was auf die relativ großen Kristallite im  $\mu\text{m}$ -Bereich zurückzuführen ist. Hierfür beachte man die REM-Aufnahmen auf Seite 100.

Als Grundlage für die Verfeinerung der restlichen Komponenten PTFE, Aluminium und Lithium dienten die jeweiligen veröffentlichten Strukturdaten [144–146]. Aufgrund der starken Textur bzw. der wenigen Reflexe (PTFE) wurden die Braggreflex-Intensitäten der Nebenphasen mittels *Profile Matching* verfeinert. Die resultierenden Strukturdaten sind der Tabelle 11.2 auf der nächsten Seite zu entnehmen. Zusammen mit den oben erläuterten Struk-



**Abbildung 11.3:** a) 2D-Diffraktogramm einer vollständig montierten *in situ*-Zelle. b) 1D-Diffraktogramm nach Vollintegration und Rietveldverfeinerung mit allen beteiligten Phasen (von oben nach unten):  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  als Aktivmaterial, PTFE, Lithium und Aluminium.

**Tabelle 11.2:** Strukturinformationen der nichtkativen Komponenten bzw. der Lithiumanode

Phase	Raumgruppe	Literatur	Verfeinerte Gitterparameter $a, b, c$ [ $\text{\AA}$ ]		
PTFE	$P3_1$	Kirik et al. [145]	5,679(02)	5,679(02)	21,7(1008)
Lithium	$\text{Im-}3m$	Hull [144]	3,510(83)	3,510(83)	3,510(83)
Aluminium	$\text{Fm-}3m$	Cooper [146]	4,0479(4)	4,0479(4)	4,0479(4)

turinformationen der Hauptphase konnte ein Strukturmodell gefunden werden, welches das beobachtete Diffraktogramm der vollständigen Zelle nahezu ohne signifikante Abweichungen beschreibt (Abbildung 11.3). Aufgrund des geringen Nebenphasenanteils wurde hierbei auf eine Verfeinerung von  $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$  verzichtet. Verbleibende Differenzen zwischen den berechneten und gemessenen Intensitäten sind mit schwierig zu verfeinerndem texturierten Lithium und Aluminium zu erklären, bei welchen anisotrope Mikrostruktureffekte zu erwarten sind. Es wurden keine unbekannten Reflexe identifiziert und alle beteiligten Phasen resultieren aus dem im Kapitel 6.2 ab Seite 47 erläuterten Aufbau der neuen Zelle. Das resultierende Strukturmodell diente als Grundlage für die sequenzielle Verfeinerung der Gitterparameter, der Mikrostruktur und der Atomkoordinaten während der elektrochemischen Oxidation und Reduktion des  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposits.

### 11.3 Strukturmodellauswahl für die oxidierten Zustände

In Abbildung 11.4 auf Seite 110 ist das Diffraktogramm des Ausgangszustands den Diffraktogrammen beider Ladeschlussspannungen gegenübergestellt. Qualitative Änderungen

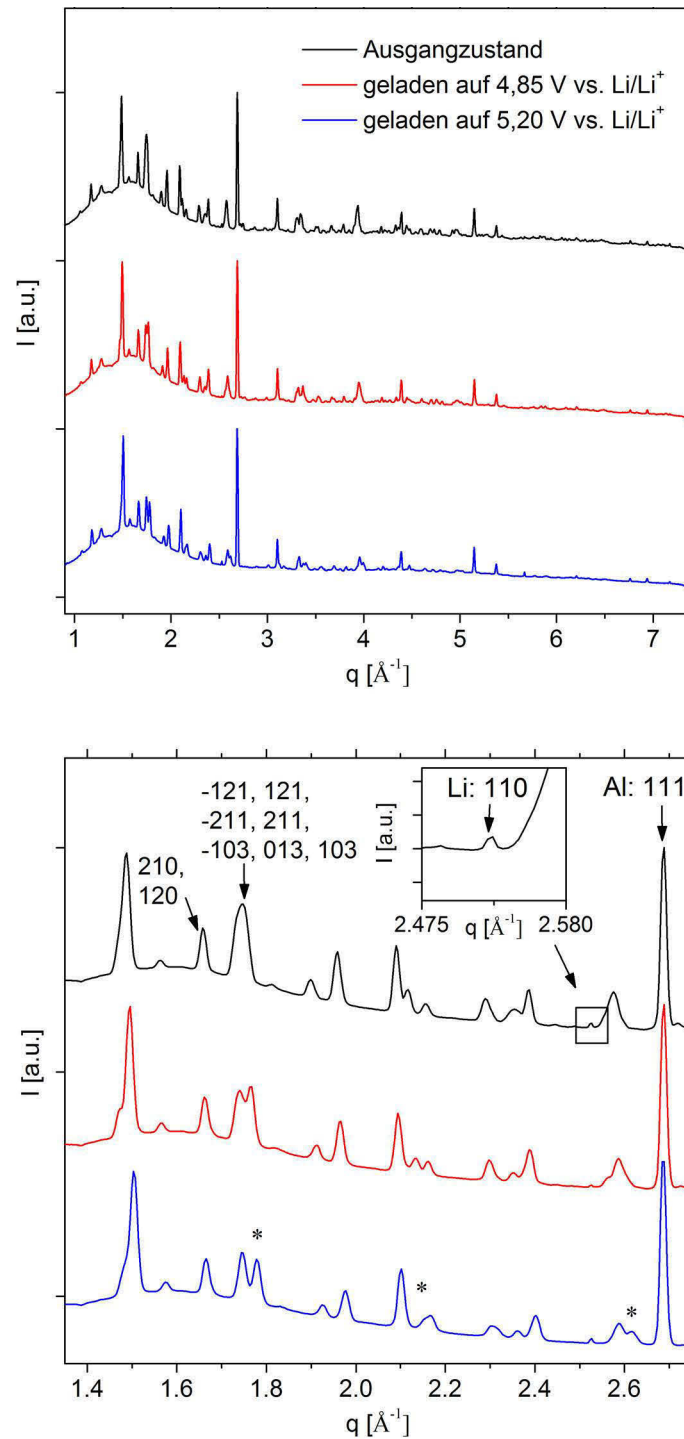


sind erst in der detaillierten Ansicht zu erkennen. Wie zu erwarten, können keine Änderungen der Aluminium- oder Lithiumreflexpositionen festgestellt werden. Betrachtet man lediglich die drei Zustände der Abbildung 11.4, so erscheinen zusätzliche Reflexe, z.B. bei ca.  $q = 1,78 \text{ \AA}$ , hervorzutreten. Stellt man jedoch alle 588 Diffraktogramme mittels eines Wasserfall-Diagramms gegenüber (Abbildung 11.5 auf Seite 111), so erkennt man, dass es sich bei dem genannten  $q$ -Wert um eine Reflexseparation handelt. Eine Reflexseparation könnte prinzipiell auch mit nicht aktiven Phasenanteilen, z.B. aufgrund eines hochohmigen Kontaktes, erklärt werden. Dies ist jedoch auszuschließen, da sich die 113-,  $\bar{1}13$ - und der 004-Reflexe ohne Separation verschieben. Bei  $q = 1,78 \text{ \AA}$  kommt es zur Überlagerung von sieben Bragg-Reflexen, wovon sich ein Teil zu größeren  $q$ -Werten verlagert. Bragg-Reflexe, wie der 210- bzw. 120-Reflex sind dagegen kaum betroffen. So kann davon ausgegangen werden, dass besonders die Reflexe mit hohem  $l$ -Index von der Verschiebung zu höheren  $q$ -Werten betroffen sind. Das bedeutet, dass sich vor allem der  $c$ -Gitterparameter verringert.

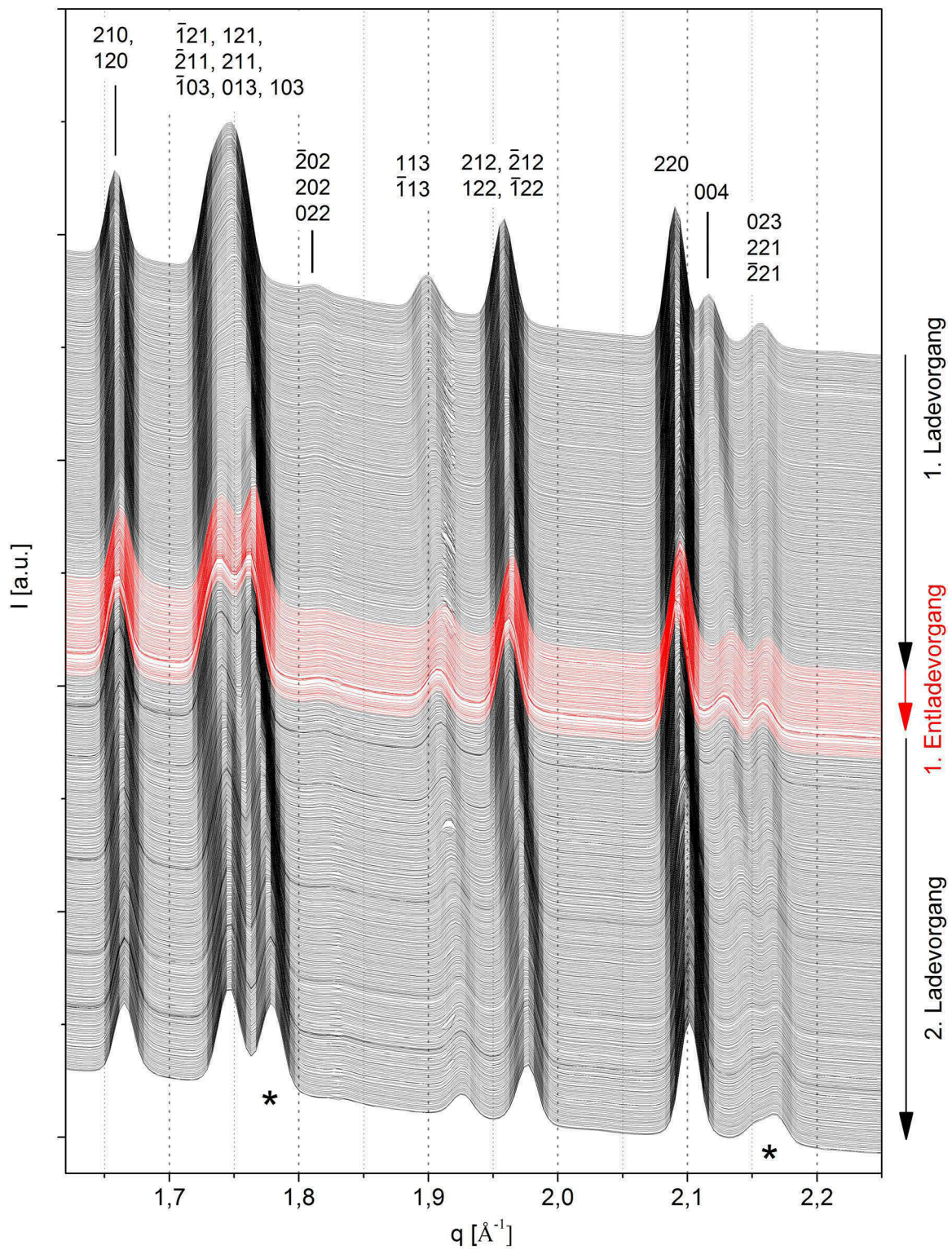
Der rote Bereich im Wasserfalldiagramm auf Seite 111 kennzeichnet den Entladungsprozess des ersten Zyklus. Wie im Kapitel 11.1 bereits beschrieben, konnte nur eine geringe Menge an Lithium reinterkaliert werden. Dies verkürzte die Dauer der galvanostatischen Entladung und entsprechend wenige Diffraktogramme wurden aufgenommen. Dennoch erkennt man die teilweise Reversibilität der strukturellen Änderungen. Beispielsweise wandert der 004-Reflex während der Entladung zurück zu kleineren  $q$ -Werten. Auch die Reflexseparation bei  $q = 1,78 \text{ \AA}$  ist rückläufig.

Um die Beobachtungen quantitativ beschreiben zu können, müssen alle Gitterparameter verfeinert und deren Entwicklung dargestellt werden. Dafür ist ein geeignetes Strukturmodell zu wählen, wofür auch die Verfeinerung der Atompositionen und der Besetzungszahlen zu berücksichtigen sind.

Aufgrund der ausgeprägten Lademaxima handelt es sich bei der Lithiumdeinterkalation aus der Struktur des  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  wahrscheinlich um einen Zweiphasenprozess je Lademaximum. Allerdings treten während des elektrochemischen Zyklierens keine zusätzlichen Reflexe auf, was wiederum gegen einen Mehrphasenmechanismus spricht (Abbildungen auf Seite 110 oder 111). Eine mögliche Erklärung bieten eingehende Untersuchungen zum isostrukturellen Vanadium-LISICON, welche von der Arbeitsgruppe um Yin et al. durchgeführt wurden [61, 62, 147]. Dabei konnte ein Zweiphasenprozess je Lade- bzw. Entlademaximum nachgewiesen werden. Allerdings sind die lithiumärmeren Phasen in  $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $0 < x < 3$ ) isostrukturell zum volllithiierten Ausgangszustand. Die lithiumärmeren Phasen unterscheiden sich lediglich durch kürzere Vanadium-Sauerstoffabstände, welche mit der Oxidation des Vanadiums einhergehen. Die zu erwartende Verringerung der Lithiumbesetzungszahlen wurde mittels Neutronenmessungen bestätigt, wofür zwei Gramm an gleichmäßig oxidiertem Vanadium-LISICON nasschemisch hergestellt wurden. Wie bereits auf Seite 91 erwähnt, waren nasschemische Oxidationsversuche des Chrom-LISICONs mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder gasförmigen Chlor erfolglos [46]. Die elektrochemische Herstellung von 2 g oxidiertem Chrom-LISICON



**Abbildung 11.4:** Vergleich der 1D-Diffraktogramme des Ausgangszustands und der geladenen Zustände. Oben: Gesamter gemessener  $q$ -Bereich; Unten: Ausgewählter  $q$ -Bereich. Bestimmte Reflexgruppen wurden indiziert und markante Veränderungen mit einem Stern gekennzeichnet.



**Abbildung 11.5:** Ausgewählter  $q$ -Bereich aller 588 Diffraktogramme, welche während des Zyklierens einer *in situ*-Zelle mit  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  als Aktivmaterial aufgenommen wurden. Sowohl die Separation als auch das Verschieben von Reflexen ist jeweils mit einem Sternchen markiert.

bedürfte ca. 200 gleich zyklierter Zellen. Außerdem wäre das zu separierende Komposit vollständig von DMC oder EC-Lösungsmittelresten zu befreien, um erhöhte wasserstoffbedingte Absorptionseffekte während der Neutronenmessungen zu vermeiden. Dieser extrem hohe Aufwand und eine sehr hohe Wahrscheinlichkeit systematischer und zufälliger Fehler schließt Neutronenmessungen am elektrochemisch oxidierten  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  aus. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass das Chrom-LISICON bei der Oxidation ähnliche strukturelle Änderungen erfährt, wie das von Yin et al. beschriebene isostrukturelle Vanadium-LISICON. Da aber keine zusätzlichen Reflexe beobachtet werden, kann die Lithiumdeinterkalation aus dem Chrom-LISICON mit einem einphasigen Strukturmodell (mit zusätzlichen nichtaktiven Phasen) beschrieben werden. Im Unterschied zu dem Vanadium-LISICON ist zu überprüfen, ob sich bei der Oxidation des Chrom-LISICONs extrem verkürzte Cr-O-Abstände bilden, welche auf eine neuartige Chromyl-Verbindung schließen würden (siehe Reaktionsgleichung auf Seite 97).

Es wurden zwölf verschiedene Strukturmodelle angewandt, welche in der Tabelle 11.3 auf Seite 114 zusammengefasst sind. Dabei sind verschiedene Strukturparameter freigegeben bzw. limitiert worden: In der 1a-Modellreihe wurden lediglich die Gitterparameter und der isotrope Auslenkungsparameter  $B$  der LISICON-Phase verfeinert. Dagegen wurden in der 2b-Modellreihe zusätzlich alle Atomkoordinaten und Besetzungszahlen der Hauptphase (außer die von Lithium) freigegeben, womit diese Modellreihe die höchste Anzahl freier unabhängiger Parameter aufweist. Zur Vermeidung unrealistischer P-O-Abstände wurden Beschränkungen eingefügt (Modellreihen 3a-3c). Die für  $\text{PO}_4$ -Tetraeder üblichen P-O-Abstände wurden aus zwei Arbeiten zu Übergangsmetallphosphaten der Arbeitsgruppe Glaum [148, 149] entnommen. Mittels einer *Rigid-Body*-Definition der drei  $\text{PO}_4$ -Tetraeder in den Modellreihen 4a - 4c erfolgte die höchst mögliche Begrenzung der Atomkoordinaten. Dabei wurden lediglich die Drehung und die Lage der starren  $\text{PO}_4$ -Tetraeder freigegeben. Zur Verifizierung der angenommenen Reaktionsprodukte wurden weitere Strukturmodellreihen definiert, in welchen die Besetzungszahlen von Sauerstoff und Phosphor ohne Kopplung (1b, 2b, 3b, 4b) bzw. mit Kopplung entsprechend der hypothetisierten  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Bildung freigegeben wurden (1c, 2c, 3c, 4c). Letztendlich wurden ca. 7000 ( $12 \times 589$ ) Strukturmodelle sequenziell verfeinert. Da jeweils die gleichen Diffraktogramme zu Grunde gelegt wurden, konnte das mittels Gleichung 2.40 auf Seite 20 definierte Residuum  $R_B$  als Güteparameter für das jeweils angewandte Strukturmodell herangezogen werden. Die Verläufe der  $R_B$ -Parameter sind in Abbildung 11.6 auf Seite 115 gegenübergestellt. Diese werden im nachfolgendem Text erläutert. Dabei werden auch einzelne Verfeinerungen diskutiert. Wird beispielsweise das Modell 1a\_588 genannt, so ist die Anpassung des 588. Strukturmodells der Reihe 1a gemeint.

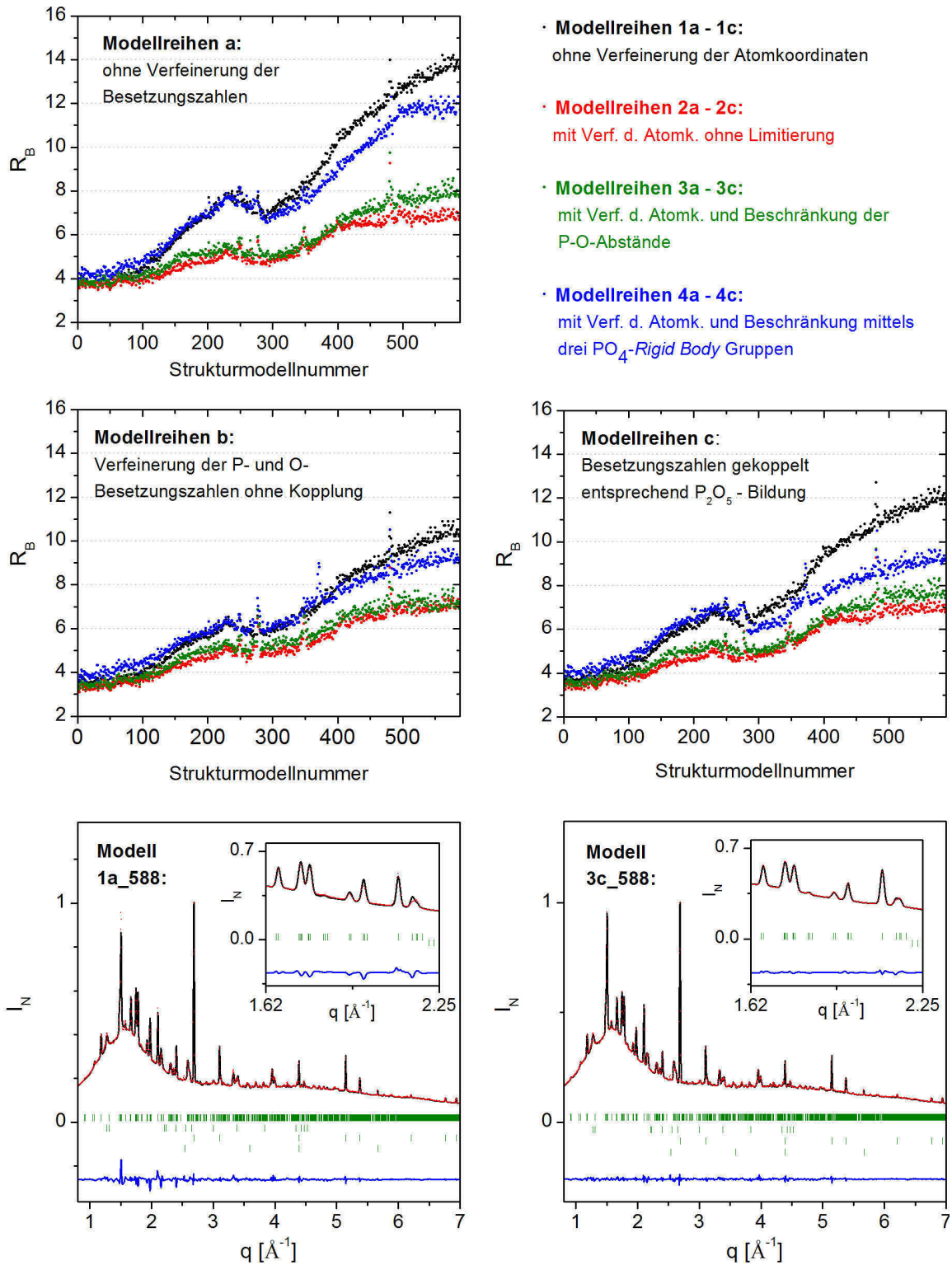
Im Fall starker Limitierungen wie in den Modellen mit fixierten Atomkoordinaten oder mit *Rigid-Body*-Definition ist ein besonders ausgeprägter Anstieg des  $R_B$ -Parameters zu verzeichnen. So steigt im Modell 1a der  $R_B$ -Parameter bis auf einen Wert von 14 an. Dies geht mit deutlichen Differenzen zwischen den berechneten und den beobachteten Intensitäten einher

(Modell 1a\_588 – links unten in Abb. 11.6). Durch die Verfeinerung der Atompositionen konnten bedeutend bessere Anpassungen erzielt werden, was für eine Veränderung der Kristallstrukturbasis spricht. So steigt der  $R_B$ -Parameter nur noch schwach auf Werte um 7. Die Verfeinerung der Besetzungszahlen führte lediglich in den Modellreihen 1, 2 und 3 zu einer Verringerung des  $R_B$ -Wertes. Die Modellreihe 4 zeigt zwar die geringsten  $R_B$ -Werte, sie führt jedoch zu chemisch unplausiblen atomaren Abständen. Im Endzustand fallen extrem kurze Phosphor-Sauerstoffabstände auf. So beträgt beispielsweise der P1-O3 Abstand im Modell 2a\_588 und 2c\_588 ca. 1,31 Å. Im Modell 2b\_588 wurden noch kürzer P-O-Abstände von bis zu 1,21 Å gefunden. Aus den Modellreihen 3a - 3c gingen sinnvolle Phosphor-Sauerstoffabstände hervor, allerdings führt das unabhängige Verfeinern der Phosphor- und Sauerstoffpositionen im Fall der O3- und O9-Lage zu stark erhöhten Besetzungszahlen von ca. 1,2 (Modell 3b\_588). Zwei weitere Sauerstofflagen (O6 und O8) zeigten im Endzustand ebenfalls Besetzungszahlen knapp oberhalb von 1. Prinzipiell bedeuten Besetzungszahlen  $> 1$  eine höhere Elektronendichte als an der jeweiligen Position angenommen wurde. Dies kann z.B. durch einen Platzwechsel hervorgerufen werden. Zwar zeigte die *FullProf*-Ausgabedatei keine starken Korrelationen ( $> 50\%$ ) der Besetzungszahlparameter, dennoch wird das Vorhandensein zahlreicher 4e-Lagen mit erhöhten Besetzungszahlen im Endzustand als eher unwahrscheinlich angesehen. Plausiblere Besetzungszahlen lieferte die Modellreihe 3c. Sie stellt somit die geeignetste Strukturmodellreihe dar und wird für die Auswertung der Gitterparameter, der Atompositionen, der Besetzungszahlen und schließlich als Grundlage für die Untersuchung von Mikrostruktureffekten genutzt.

**Tabelle 11.3:** Übersicht und Bezeichnung angewandter Strukturmodelle; Anzahl freier unabhängiger Parameter der Hauptphase in Klammern.

		a:	b:	c:
		ohne Verfeinerung der Besetzungszahlen	mit Verfeinerung der P- und O- Besetzungszahlen ohne Kopplung	mit Verfeinerung der P- und O- Besetzungszahlen entsprechend einer P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Bildung
1:	ohne Verfeinerung der Atomkoordinaten	1a (6)	1b (21)	1c (6)
2:	mit Verfeinerung der Atomkoordinaten ohne Limitierung	2a (51)	2b (66)	2c (51)
3:	mit Verfeinerung der Atomkoordinaten und Beschränkung der P-O-Abstände auf 1,54 Å ( $\sigma = 0,015$ Å)	3a (12)	3b (27)	3c (12)
4:	mit Verfeinerung der Atomkoordinaten und Beschränkung mittels PO <sub>4</sub> - <i>Rigid-</i> <i>Body</i> -Gruppen	4a (30)	4b (45)	4c (30)





**Abbildung 11.6:**  $R_B$ -Verläufe der zwölf in Tabelle 11.3 auf der vorherigen Seite erklärten Strukturmodelle und Rietveld-Verfeinerung ausgewählter Strukturmodelle des Endzustands (Diffraktogramm 588): Rot =  $I_m$ , Schwarz =  $I_c$ , Blau =  $I_m - I_c$ , Grün = Position der Bragg-Reflexe.

## 11.4 Entwicklung der Gitterparameter

Abbildung 11.7 auf der nächsten Seite zeigt die Entwicklung der vier Gitterparameter bzw. des Einheitszellvolumens während des Zyklierens des  $\text{Li}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Komposits. Ausgewählte Werte sind in der Tabelle 11.4 auf Seite 118 zusammengestellt. Das Volumen der Einheitszelle lässt sich aus den Ausgabedateien des genutzten Verfeinerungsprogramms entnehmen oder manuell mit folgender Formel berechnen:

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin\beta. \quad (11.1)$$

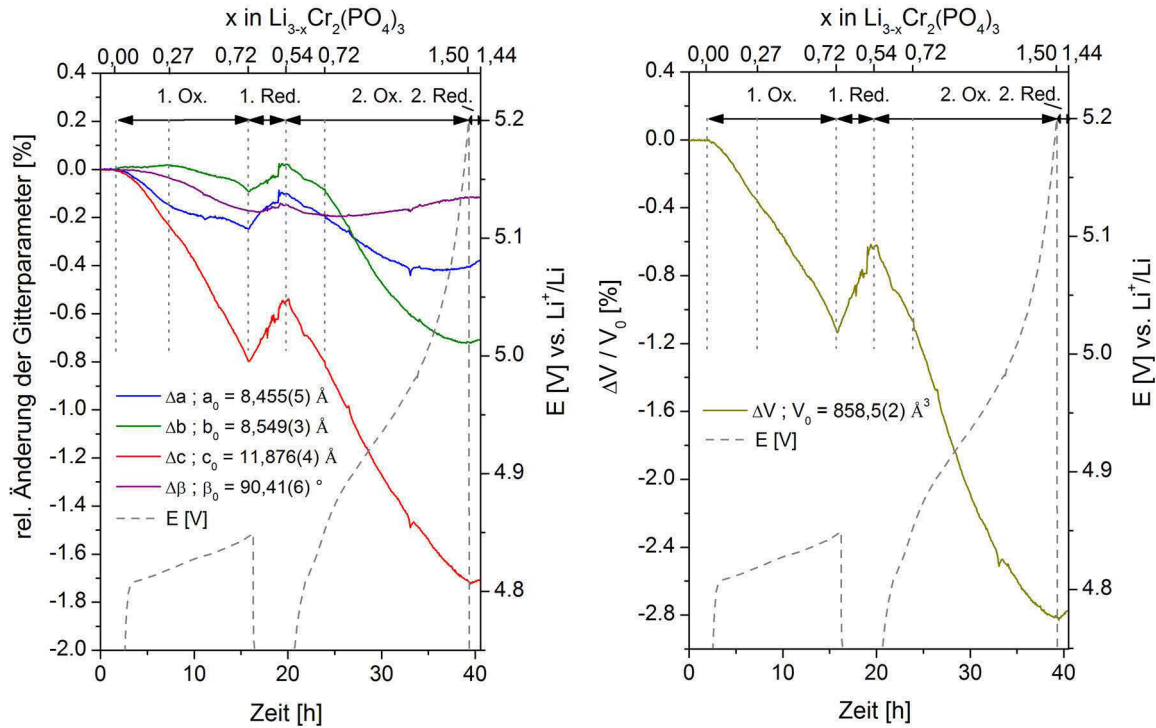
Die vier Oxidations- bzw. Reduktionsvorgänge können wie folgt beschrieben werden:

**1. Oxidation:** Wie zu erwarten ist, kontrahiert die Elementarzelle mit einhergehender Lithiumdeinterkalation. Nach einem rechnerischen Lithiumumsatz von  $\Delta x = -0,27$  werden Gitterparameteränderungen von maximal -0,2 % beobachtet. Stark betroffen sind der  $a$ - und  $c$ -Parameter. Der monokline Winkel  $\beta$  und der  $b$ -Parameter bleiben bis dahin weitestgehend unverändert. Im weiteren Verlauf der Oxidation verringert sich der  $c$ -Parameter proportional zur deinterkalierten Lithiummenge um weitere 0,6 % auf -0,8 % bei  $\Delta x = 0,62$ . Das Einheitszellvolumen verringert sich bis zum Abschluss der ersten Oxidation um 1,14 %. Auffallend ist der einsetzende Abfall des  $b$ -Parameters ab einer nominellen deinterkalierten Lithiummenge von  $\Delta x = -0,27$ .

**1. Reduktion:** Bei der anschließenden Reduktion vergrößern sich die Gitterparameter  $a$ ,  $b$  und  $c$ , was mit dem Einbau von Lithiumatomen in das Chrom-LISICON erklärt wird. Bemerkenswert ist der weiterhin proportionale Verlauf des  $c$ -Parameters. Mit dem betragsmäßig selben Anstieg wie bei der vorherigen Oxidation wächst dieser bis zum Abschluss der Reduktion um 0,26 % auf  $\Delta c/c_0 = -0,54$  %. Der Anstieg der  $a$ - und  $b$ -Parameterkurve ist auffallend steil. Trotz einer elektrochemischen Reversibilität  $\eta_{Ah} < 1$  erreichen beide Werte bis zum Ende der Reduktion annähernd den Ausgangswert. Der schwach wachsende monokline Winkel kompensiert den starken Anstieg des  $a$ - und  $c$ -Parameters hinsichtlich der Entwicklung des Einheitszellvolumens. Ähnlich wie der  $c$ -Parameter wächst dieses mit einem betragsmäßig gleichen Anstieg wie in der vorangegangenen Oxidation.

**2. Oxidation:** Bis zu einem nominellen Lithiumumsatz von  $\Delta x = -0,72$  entwickeln sich alle Parameter proportional zum deinterkalierten Lithium, wenn auch mit unterschiedlichem Anstieg. Markant ist die Entwicklung bei höheren Lithiumumsätzen. Der  $b$ -Parameter bricht stark ein und dessen weitere Entwicklung ist durch einen leicht konvexen Verlauf gekennzeichnet. Der monokline Winkel beginnt trotz fortschreitender Lithiumdeinterkalation zu wachsen, was entsprechend Gleichung 11.1 mit einer Kontraktion der Einheitszelle einhergeht. Auch der bemerkenswerte Verlauf der  $b$ -Parameterkurve spiegelt sich in der Entwicklung des Einheitszellvolumens wider. Sowohl die Kurve des  $b$ -Parameters als auch des Zellvolumens weisen bei einer rechnerisch umgesetzten Lithiummenge von  $\Delta x = 0,62$  eine Unstetigkeit auf. Ein Lithiumumsatz von  $\Delta x = -1$  entspricht einer halben Oxidationsstufe des Chroms. Bis





**Abbildung 11.7:** Relative Änderung der Gitterparameter während des Zyklierens von  $\text{Li}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

dahin schrumpft das Einheitszellvolumen auf  $\Delta V/V_0 = -1,94 \%$ . Bis zum Ende des zweiten Oxidationsvorgangs ( $\Delta x = 1,50$  – dreiviertel Oxidationsstufe) kontrahiert die Einheitszelle weiter auf  $\Delta V/V_0 = -2,8 \%$ .

**2. Reduktion:** Die Reversibilität der zweiten Oxidation ist sehr gering (Vergleich Abbildung 11.1 auf Seite 106) und entsprechend kurz war der zweite Reduktionsvorgang. Dennoch spiegeln die wachsenden Gitterparameter  $a, b$  und  $c$  bzw.  $V$  eine partielle Reinterkalation des Lithiums in die Cr-LISICON-Struktur wider.

In Tabelle 11.5 auf der nächsten Seite sind die Veränderungen der Einheitszellvolumina verschiedener Kathodenmaterialien nach Lithiumdeinterkalation gegenübergestellt. Ein Vergleich gestaltet sich schwierig, da sich die Strukturtypen der Schichtoxide, der Olivine und der Spinelle zu stark vom LISICON-Typ unterscheiden. Außerdem durchlaufen die Schichtoxide, die Olivine und auch das Vanadium-LISICON einen Mehrphasenmechanismus während der elektrochemischen Oxidation. Im Fall des Vanadium-LISICONs berücksichtigten Yoon et al. sogar fünf isostrukturelle Phasen [150]. Zur Berechnung von  $\Delta V$  können in jenen Fällen nur die Einheitszellvolumina verschiedener Phasen herangezogen werden. Für den in Tabelle 11.5 angegebenen Wert des Vanadium-LISICONs sind beispielsweise die Einheitszellvolumina der  $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -Phase und der  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -Ausgangsphase berücksichtigt worden. Mit Tabelle 11.5 lässt sich die Kontraktion der Chrom-LISICON-Einheitszelle größenmäßig einordnen. So unterliegt die Einheitszelle keiner außergewöhnlich starken Kontraktionen und scheint nicht

**Tabelle 11.4:** Ausgewählte relative Änderungen der Gitterparameter während des Zyklierens von  $\text{Li}_{3-x}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ 

Ox./Red.	$x$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta c$	$\Delta \beta$	$\Delta V$
1. Oxidation	0,27	-0,14 %	0,02 %	-0,23 %	-0,03 %	-0,35 %
1. Oxidation	0,72	-0,25 %	-0,09 %	-0,80 %	-0,17 %	-1,14 %
1. Reduktion	0,54	-0,10 %	0,02 %	-0,54 %	-0,15 %	-0,62 %
2. Oxidation	0,72	-0,19 %	-0,08 %	-0,80 %	-0,19 %	-1,06 %
2. Oxidation	1,00	-0,34 %	-0,41 %	-1,20 %	-0,18 %	-1,94 %
2. Oxidation	1,50	-0,41 %	-0,72 %	-1,72 %	-0,11 %	-2,83 %
2. Reduktion	1,44	-0,38 %	-0,71 %	-1,71 %	-0,12 %	-2,78 %

**Tabelle 11.5:** Kontraktion des Einheitszellvolumens verschiedener Kathodenmaterialien während des Ladevorgangs, nachdem eine Ladungsmenge äquivalent einer halben Oxidationsstufe umgesetzt wurde. Bei mehrphasigen Deinterkalationsprozessen wurde das Volumen der lithiumarmen und der lithiumreichen Einheitszelle ins Verhältnis gesetzt (*kursiv*).

Material	Klasse	Raumgruppe	$\Delta x$	$\Delta V$	Literatur
$\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	Spinell	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	1,0	-2,4 %	[12]
$\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$	Schichtoxid	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	0,5	-0,5 %	[151]
$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4$	Olivin	Pnma	0,5	-6,5 %	[89]
$\text{Li}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	LISICON	$\text{P}2_1/\text{n}$	1,0	-2,4 %	[150]
$\text{Li}_{3-x}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	LISICON	$\text{P}2_1/\text{n}$	1,0	-1,9 %	Tab. 11.4

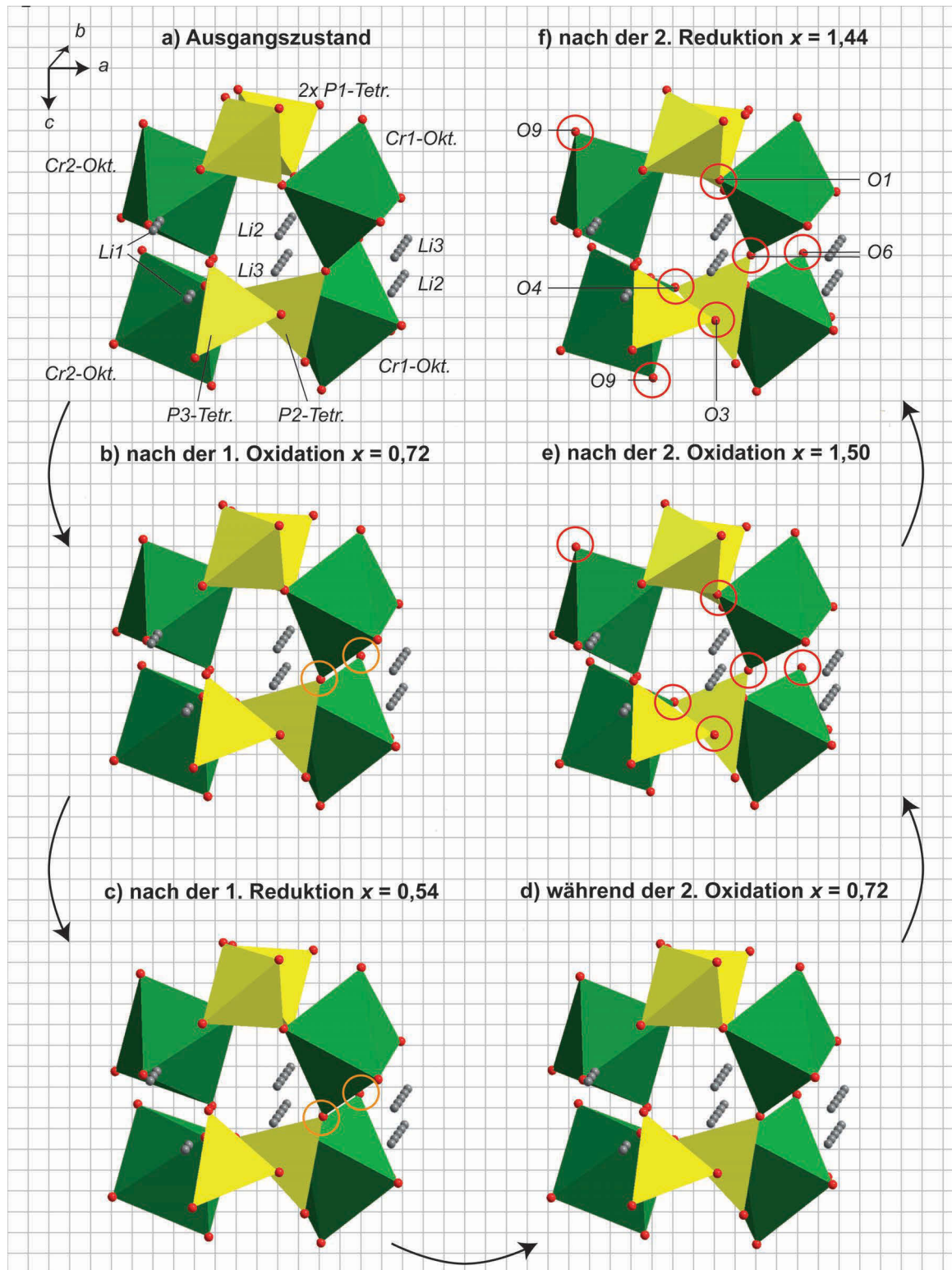
ausschließlich für die Ermüdung des Materials verantwortlich zu sein. Vielmehr können die irreversiblen strukturellen Änderungen mit dem stark anisotropen Verlauf der Gitterparameter begründet werden. So kontrahiert die Zelle entlang der  $c$ -Achse um ca. 1,7 % und entlang der  $a$ - bzw.  $b$ -Richtungen lediglich um 0,4 % bzw. 0,7 %. Diese starke Anisotropie könnte zum einen zu Spannungen im Kristall führen und somit die Ausbildung der Mikrostruktur fördern (Vergleich Abbildung 10.2 auf Seite 101). Zum anderen führt das starke Schrumpfen des  $c$ -Parameters zu einer Verkleinerung der offenen Kanäle parallel zur  $b$ -Achse, was wiederum die Beweglichkeit der Lithiumionen einschränken dürfte (Vergleich Abbildung 3.1 auf Seite 28). Mit der anisotropen Entwicklung der Einheitszelle gehen lokale Änderung der Atomstruktur einher, welche ebenfalls zur Irreversibilität der Oxidation beitragen und im nächsten Kapitel näher erläutert werden.

## 11.5 Entwicklung der Atomkoordinaten und Besetzungszahlen

Im genutzten Modell 3c (Vergleich Tabelle 11.3 auf Seite 114) wurden alle Atompositionen verfeinert. Ausgenommen sind die Lithiumposition, welche sich aufgrund des geringen Streuquerschnitts dieses leichten Elements nicht zuverlässig verfeinern lassen. Außerdem wurden die P-O-Abstände auf 1,54 Å ( $\sigma = 0,015\text{Å}$ ) beschränkt. Des Weiteren wurden die Phosphor- und Sauerstoffbesetzungszahlen freigegeben und entsprechend der Bildung von  $\text{P}_2\text{O}_5$  gekoppelt. Wie im Kapitel 11.3 bereits diskutiert, lieferte dieser Parametersatz die beste Verfeinerung hinsichtlich eines möglichst niedrigen  $R_B$ -Parameters und chemisch plausiblen Besetzungszahlen.

Eine qualitative Entwicklung des oktaedrisch koordinierten Chroms bzw. des tetraedrisch koordinierten Phosphors gibt Abbildung 11.8 auf der nächsten Seite wider. Für ausgewählte berechnete Lithiumgehalte ist jeweils ein Ausschnitt der Elementarzelle dargestellt. Während der ersten Oxidation ist eine leichte Verkipfung des Cr1-Oktaeders zu beobachten. Dies ist auf eine Verschiebung des O6-Atoms (oranger Kreis in Abb. 11.3 b) in Richtung der Li3-Lage bzw. in Richtung des Zentrums des entsprechenden Oktaeders zurückzuführen. Diese Verschiebung ist partiell rückläufig, wie in der Abb. 11.3 b) zu erkennen ist. Während der zweiten Oxidation können bis zu einer rechnerisch deinterkalierten Lithiummenge von  $x = 0,72$  (Abb. 11.3 d) keine weiteren Veränderungen der atomaren Basis festgestellt werden. Die nahezu identischen Ausschnitte d) und b) sprechen somit für eine reversible Entwicklung der atomaren Basis bis zu diesem Lithiumgehalt. Allerdings führen größere Mengen an deinterkalierten Lithium zu mindestens fünf auffälligen Sauerstoffverschiebungen (O1, O6, O3, O4, O9), wie die roten Kreise in (Abb. 11.3 e) und f) erkennen lassen. Damit verbunden sind stark asymmetrische Verzerrungen der Cr-Oktaeder. Die geringe elektrochemische Reversibilität spiegelt sich auch hier wider und so sind kaum Unterschiede zwischen den beiden letzten Ausschnitten e) und f) festzustellen.

Die quantitative Ermittlung der Atomabstände kann auf zwei Wegen erfolgen. Sind alle gewünschten Atomabstände innerhalb der Abstandsbeschränkung in der *Fullprof*-Eingabedatei (*.pcr*) definiert, können sie direkt aus der Ausgabedatei (*.out*) entnommen werden. In diesem Fall wurden aber nur die Phosphor-Sauerstoffabstände beschränkt, womit die übrigen Abstände nachträglich anhand der verfeinerten Atomkoordinaten berechnet werden müssen. Dazu sind die Koordinaten der monoklinen Einheitszelle in ein kartesisches System zu überführen. Außerdem müssen alle relativen Koordinaten der Einheitszelle in absolute Koordinaten umgerechnet werden, wofür die relativen Werte mit den jeweiligen Gitterparametern  $a$ ,  $b$  bzw.  $c$  zu multiplizieren sind. Für die absoluten kartesischen Koordinaten eines Atoms A in



**Abbildung 11.8:** Ausschnitte aus der  $\text{Li}_{3-x}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Elementarzelle zur Veranschaulichung der Atompositionsentwicklung; gelbe bzw. rote Kreise kennzeichnen auffällige Lageänderung der Sauerstoffpositionen; Lithiumlagen wurden nicht freigegeben und können zusammen mit dem grau hinterlegten Gitternetz als Orientierung genutzt werden.

einer monoklinen Einheitszelle gilt:

$$x'_{A,abs} = x_{A,rel} \cdot a - z_{A,rel} \cdot c \cdot \cos(180^\circ - \beta) \quad (11.2)$$

$$y'_{A,abs} = y_{A,rel} \cdot b \quad (11.3)$$

$$z'_{A,abs} = z_{A,rel} \cdot c \cdot \sin(\beta). \quad (11.4)$$

Unter Berücksichtigung etwaiger Translationssymmetrien können die Abstände zweier Atome A und B wie folgt berechnet werden:

$$d(A - B) = \sqrt{(x'_{A,abs} - x'_{B,abs})^2 + (y'_{A,abs} - y'_{B,abs})^2 + (z'_{A,abs} - z'_{B,abs})^2}. \quad (11.5)$$

Die beiden oberen Diagramme in Abbildung 11.9 auf Seite 124 geben die Entwicklung der Abstände der beiden Chromzentralatome zu den umliegenden Sauerstoffliganden wieder. Transständige (gegenüberliegenden) Liganden sind dabei hervorgehoben. Bei der hier vorliegenden  $d^3$ -Elektronenkonfiguration mit halbvoll besetztem  $t_{2g}$ -Orbital sind keine Verzerrungen zu erwarten. Dennoch liegen die Cr-O-Abstände des Cr1-Oktaeders bereits im Ausgangszustand zwischen 1,88 Å und 2,06 Å. Eine etwas geringere Anfangsstreuung wird beim Cr2-Oktaeder beobachtet. Diese leichte Verzerrung der Oktaeder wird auf die Wechselwirkung mit dem Lithium zurückgeführt. So können vergleichbare Oktaederverzerrungen auch im monoklinen  $\text{LiCrP}_2\text{O}_7$  beobachtet werden [143]. Wie im linken oberen Diagramm der Abbildung 11.9 zu erkennen ist, verringern sich die Cr-O-Abstände im Cr1-Oktaeder um maximal 0,2 Å (Cr1-O6). Andererseits expandieren Bindungen wie die Cr1-O12 oder Cr1-O10. Während das Ausmaß der Cr1-Oktaederverzerrung somit konstant bleibt, wächst die Streuung der Cr-O-Abstände im Cr2-Oktaeder bis zum Ende des Experiments und es wurden Bindungslängen zwischen 1,79 Å und 2,15 Å verfeinert. Durch die Oxidation des Chroms ist das  $t_{2g}$ -Orbital nur noch teilweise besetzt. Somit wäre eine weitere Aufspaltung der Orbitale infolge des Jahn-Teller-Effekts mit folgender tetragonalen Verzerrung des Oktaeders denkbar. Transständige Liganden mit jeweils verkürzten oder expandierten Verbindungen zum Zentralatom können aber nicht eindeutig identifiziert werden. Verzerrungen infolge des Jahn-Teller-Effekts scheinen daher nur eine untergeordnete Rolle zu spielen, wie die Entwicklung der beiden Liganden O2 und O9 andeutet.

Eine weitere mögliche Erklärung für die asymmetrische Verzerrung wäre die bereits postulierte Bildung einer Chromylverbindung (Gleichung 9.1 auf Seite 97). Chromylverbindungen sind bisher nicht bekannt. Eine vergleichbare Doppelbindung wäre aber die Vanadylverbindung, welche charakteristische V-O-Bindungslängen kleiner als 1,74 Å aufweist. Im oktaedrischen Ligandenfeld zeichnet sie sich außerdem durch eine lange transständige V-O-Bindung aus, deren Abstand zum Vanadium mindestens 2,125 Å beträgt [152]. Tatsächlich finden sich in beiden Chromoktaedern transständige Cr-O-Bindungen, welche durch gegenläufige Abstandsentwicklungen auffallen. So verringert sich die Cr2-O5-Bindung von 1,92 Å auf 1,79 Å, während die gegenüberliegende Cr2-O4-Bindung von 1,97 Å auf 2,08 Å expandiert. Im Gegensatz zu der Entwicklung der Gitterparameter ist die Entwicklung während der 1.

Reduktion nicht rückläufig. Ein vergleichbares Verhalten zeigt das transständige Paar Cr2-O7/Cr2-O11, jedoch erst aber einer nominell deinterkalierten Lithiummenge von ca. 0,7 Lithium/FE. Auch wenn die kürzesten Cr-O-Bindungslängen ca. 0,1 Å größer sind als die der Vanadylverbindungen, spricht die hier beschriebene gegenläufige Entwicklung transständiger Cr-O-Bindungen für die Bildung einer Chromylverbindung. Diese scheint sehr stabil zu sein und könnte somit auch zur geringen Reversibilität der Reaktion beitragen.

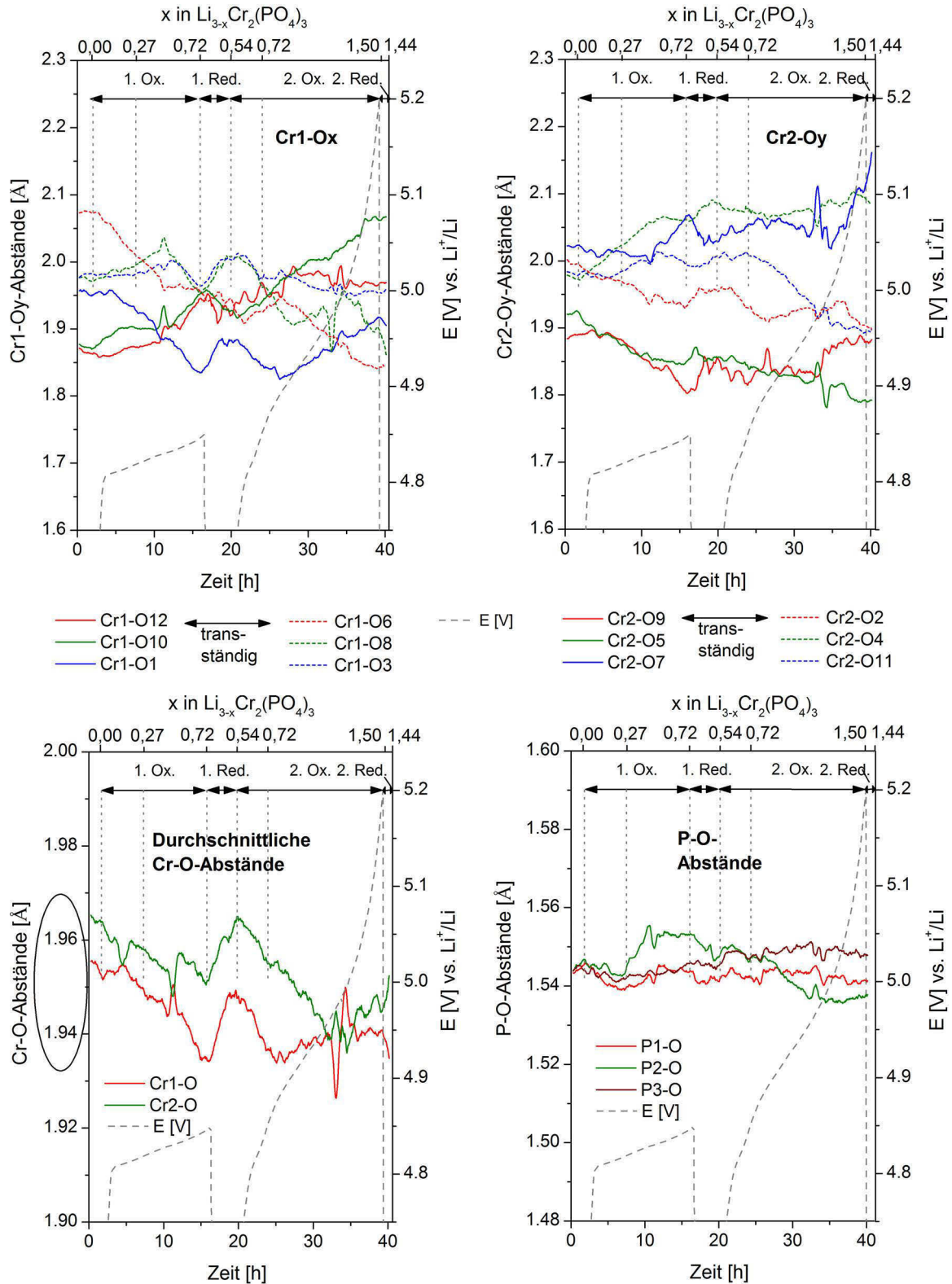
An dieser Stelle ist auf die Unsicherheiten der verfeinerten Atompositionen und der daraus berechneten Bindungslängen einzugehen. Das Programm *Fullprof* gibt für jede verfeinerten Parameter Standardabweichungen an. Mittels Gleichung 11.2 bis 11.5 auf der vorherigen Seite und unter Berücksichtigung einer Gaußschen Fehlerfortpflanzung lässt sich ein Fehler für die Atomabstände abschätzen. Genauere Erläuterungen finden sich im Anhang A.4 auf Seite 147. Beispielsweise kann für die Cr2-O5-Bindung im Endzustand ein Fehler von 0,034 Å angegeben werden. Damit sind die beschriebenen Entwicklungen der Atomabstände signifikant.

Im isostrukturellen  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  wurde infolge der Vanadiumoxdation auf V(IV) eine um 0,1 Å verringerte mittlere V-O-Bindung beobachtet [62]. Bei beiden Chromoktaedern ist jedoch nur eine leichte Verkürzung der mittleren Cr-O-Abstände von 0,02 Å auf ca. 1,94 Å festzustellen (unten links in Abbildung 11.9 auf Seite 124). Auch dies kann mit der asymmetrischen Verzerrung der Chromoktaeder infolge der Chromylverbindung erklärt werden. So stehen den besonders kurzen Cr-O-Bindungen lange Bindungen gegenüber, womit sich der mittlere Bindungsabstand kaum ändert.

Abbildung 11.10 auf Seite 125 zeigt die Entwicklung der Phosphorbesetzungszahlen. Deren Verfeinerung ist mit einer Unsicherheit von bis zu 7 % verbunden (anfängliche Besetzungszahl der P1-Lage = 1,07). Die Verringerung um insgesamt 0,4 ist jedoch signifikant und deutet auf eine Auslagerung von phosphorhaltigen Reaktionsprodukten hin. Entsprechend Gleichung 9.1 auf Seite 97 bestätigt auch dies die Bildung von Chromylverbindungen. Eine Auslagerung von 0,4 Phosphor/FE müsste mit einer gleichzeitigen Deinterkalation von ca. 0,6 Lithium/FE einhergehen. Während des gesamten Experiments wurden jedoch nominell 1,5 Lithium/FE deinterkaliert. Diese große Differenz kann allein mit Nebenreaktionen wie der bereits diskutierten Elektrolytzersetzung oder SEI-Bildung nicht erklärt werden. Es ist somit nach weiteren Begleitreaktionen zu suchen. Eine partielle Disproportionierung des Cr(IV) in Cr(III) und Cr(VI), wie sie für zahlreiche Cr(IV)-Verbindungen in wässriger Lösung üblich ist, wäre vorstellbar [153]. Entsprechend der Auswertung der XPS-Daten (auf Seite 94) scheint die Entstehung jener hochoxidativen Spezies aber eine untergeordnete Rolle zu spielen. Mit der Verfeinerung der Besetzungszahlen bei gleichzeitiger Anpassung der 4e-Positionen stößt diese Methode trotz der hohen Anzahl an Beobachtungen an ihre Grenzen. Weiterführende Charakterisierungsmethoden wie Neutronenbeugung wären an dieser Stelle hilfreich. Auch NMR-Messungen werden in diesem Zusammenhang oft angewandt [61, 62, 147]. NMR-Untersuchungen wurden von den Partnern im Rahmen des HELION-Projekts durchgeführt. Jedoch gestaltete sich bereits die Charakterisierung des Ausgangszustands als sehr schwierig.

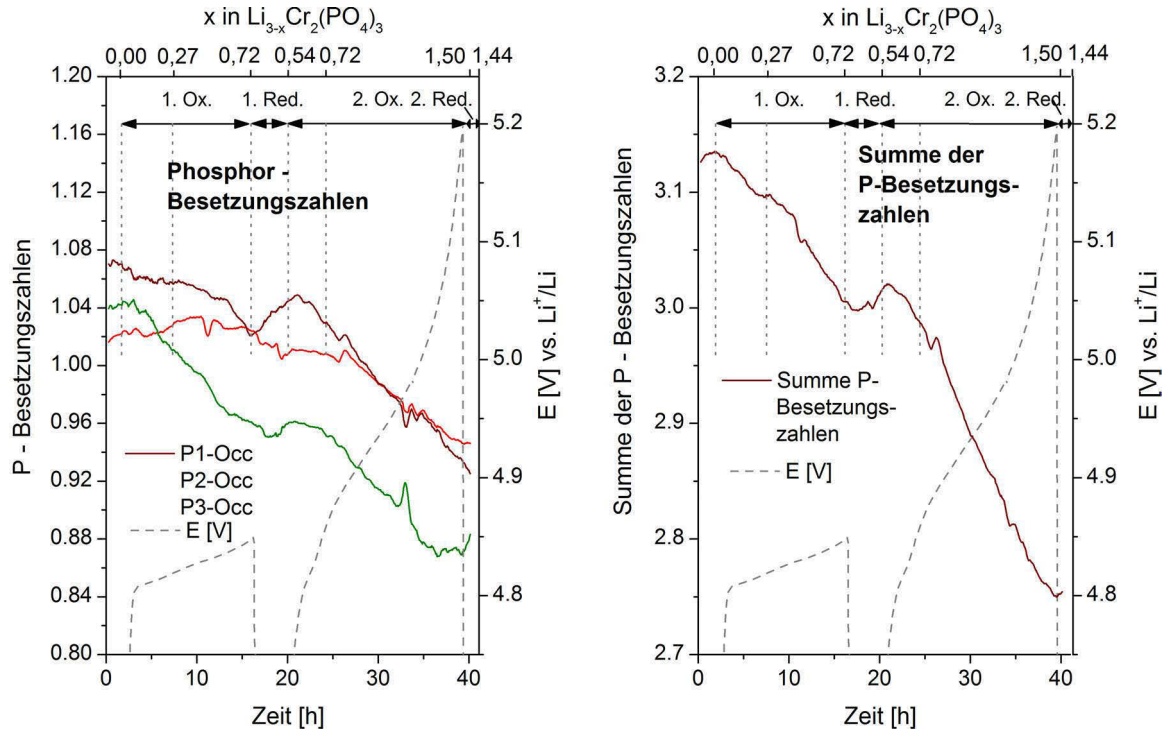
Wie bereits erwähnt, scheiden Neutronenmessungen mangels eines passenden Oxidationsmittels aus (Vergleich Seite 109). Auch wenn die vollständige Strukturcharakterisierung des delithiierten Cr-LISICONS noch aussteht, können wesentliche Aspekte bzgl. der Entwicklung der Einheitszelle und der Atomkoordinaten festgehalten werden:

- Die partiell reversible Entwicklung der Gitterparameter spiegelt das elektrochemisches Verhalten wider.
- Die stark anisotrope Entwicklung der Gitterparameter führt vermutlich zu der beobachteten Mikrostruktur und zum Kontaktverlust im Komposit und trägt damit wesentlich zur geringen Reversibilität bei.
- Sowohl sich gegenläufig entwickelnde transständige Cr-O-Bindungen als auch die Reduktion der Phosphor-Besetzungszahlen sprechen stark für eine Chromylbindung des Cr(IV) in Phosphatumgebung (Vergleich Gleichung 9.1 auf Seite 97).



**Abbildung 11.9:** Entwicklung der Cr1-Ox und Cr2-Oy-Sauerstoffabstände (oben) und durchschnittlichen Cr-O- und P-O-Abstände (unten) während des Zyklierens von  $\text{Li}_{3-x}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  (Datenpunkte aus gleitendem Mittelwert mit  $n = 10$ ).





**Abbildung 11.10:** Entwicklung der Phosphor-Besetzungszahlen während des Zyklrierens von  $\text{Li}_{3-x}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  (Datenpunkte aus gleitendem Mittelwert mit  $n = 10$ ).

## 11.6 Mikrostrukturausbildung und Gleitebenen

Die REM-Aufnahmen auf Seite 101 verdeutlichten die Ausbildung einer charakteristischen Mikrostruktur nach dem elektrochemischen Zyklrieren. Der transkristalline Rissverlauf und die Änderung der Rissrichtung entsprechend der Lage des Kristallits deutet auf die Existenz eines Gleitsystems mit bestimmter kristallografischer Gleitebene hin. Der Abstand der Risse beträgt ca. 200 nm. Selbst bei Detektorabständen  $d < 1600$  mm und Vollintegration liegt dies innerhalb der Nachweisgrenze des P02.1-Messplatzes (Vergleich Tabelle 7.5 auf Seite 74). Dies ermöglicht eine nachträgliche Verfeinerung eines Mikrostrukturmodells unter Berücksichtigung von Teilchengrößeneffekten.

Basierend auf den Beobachtungen der REM-Untersuchungen wurde ein anisotropes Mikrostrukturmodell mit plättchenförmigen Kristalliten gewählt (in *Fullprof* Teilchengrößenmodell = 1). Dabei wird ein Parameter *LorSize* verfeinert, welcher in diesem Fall die Ausdehnung des Plättchens parallel zum Normalenvektor beschreibt. Dazu muss die Gleichung 2.30 auf Seite 18 um einen Summand ergänzt werden und es folgt:

$$H_L = X \cdot \tan(\theta) + \frac{Y}{\cos(\theta)} + \frac{\text{LorSize} \cdot \cos(\phi)}{\cos(\theta)}. \quad (11.6)$$

$\phi$  ist der Winkel zwischen dem Plättchen-Normalenvektor und dem Beugungsvektor.

Derartige Untersuchungen sind im Rahmen von *in situ* Strukturuntersuchungen an Batteriematerialien nur an Schichtoxiden bekannt. So kann die Vorzugsrichtung der Kristallite durch Einzelprofilanpassung und Auftragung der Halbwertsbreiten in einem so genannten Williamson-Hall-Plot ermittelt werden [151, 154]. Aufgrund der Vielzahl von Braggreflexen ist eine Einzelprofilanpassung im Diffraktogramm des  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  nicht durchführbar. Um dennoch die Vorzugsrichtung und die Lage einer Gleitebene ermitteln zu können, wurden verschiedene Strukturmodelle definiert, welche sich allein durch die Richtung des Normalenvektors unterscheiden. Ausgangsmodell ist die Verfeinerung 3c\_588. Sämtliche Parameter, bis auf *LorSize* wurden festgehalten. Zur anschaulichen Darstellung der Ergebnisse wurde der Normalenvektor  $hkl$  entlang der Oberfläche einer Kugel definiert (siehe Abbildung 11.11 a) auf Seite 128). Aufgrund der zweizähligen Symmetrieachse entlang der  $k$ -Richtung und der Spiegelebene auf der  $h$ - $l$ -Ebene (Laueklasse 2/m) genügt die Definition einer viertel Kugel.  $h$  und  $l$  wurden im Abstand von 0,04 variiert. Die dritte Komponente  $k$  ergibt sich nach der Kugelgleichung:

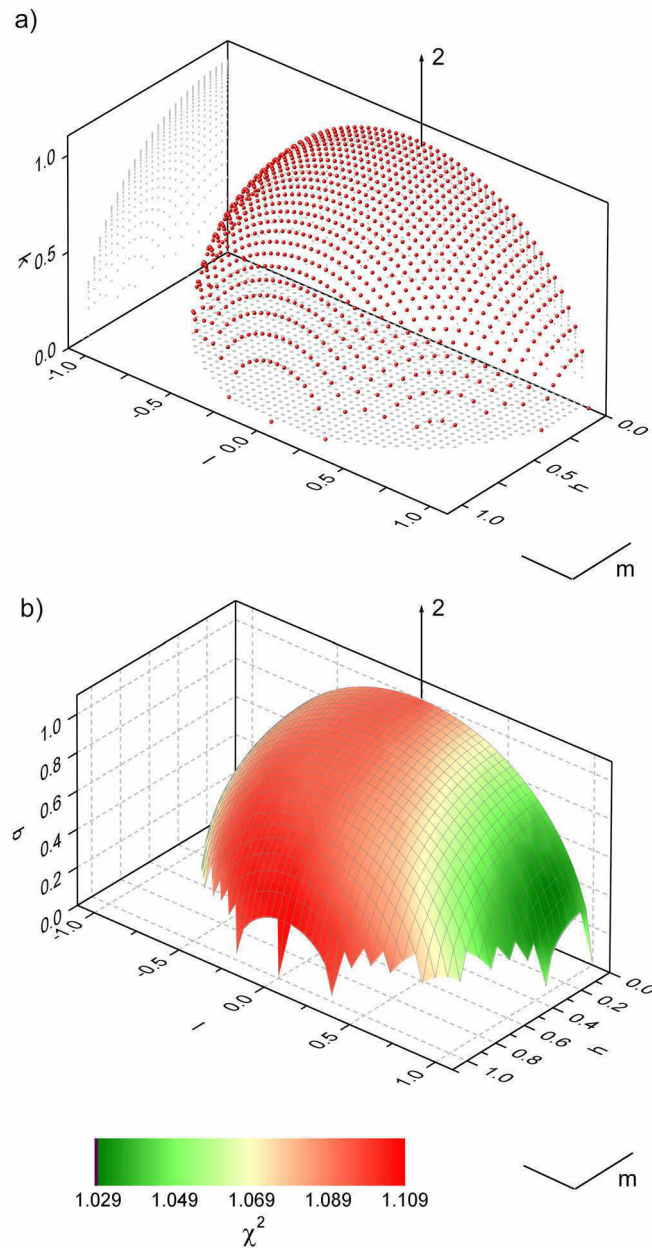
$$1 = h^2 + k^2 + l^2 \quad (11.7)$$

$$k = \sqrt{1 - h^2 - l^2}. \quad (11.8)$$

Als Gütekriterium für die annähernd 1000 Modelle dient  $\chi^2$ , welches im Gegensatz zu  $R_B$  einen profilgewichteten Güteparameter darstellt. Die Ergebnisse sind in einem 3D-Konturdiagramm dargestellt (Abbildung 11.11 b) auf Seite 128).  $\chi^2$  variiert dabei zwischen 1,029 und 1,109. Diese allgemein guten Werte sind auf die ausgezeichnete Zählstatistik im Diffraktogramm zurückzuführen. Zur Signifikanzprüfung wurde ein Strukturmodell mit einer bestimmten Richtung 100x verfeinert, wobei *LorSize* jeweils zurückgesetzt wurde.  $\chi^2$  variierte dabei um maximal 0,002. Somit ist der Einfluss des Normalenvektors des Plättchenmodells auf die Güte der Verfeinerung zwar signifikant, die mögliche Abweichung von  $\chi^2$  muss dennoch berücksichtigt werden. Der grüne Bereich in Abbildung 11.11 b) deutet ein Minimum von  $\chi^2$  in einer bestimmten Richtung an. Die  $\chi^2$ -Werte in der Umgebung des Minimums sind in der Tabelle 11.6 auf Seite 129 zusammengefasst. Daraus kann ein minimales  $\chi^2$  bei  $hkl = 0,18 (\pm 0,10); 0,39 (\pm 0,12); 0,90 (\pm 0,02)$  ermittelt werden. Die Werte in Klammern stellen den Vertrauensbereich des Minimums unter Berücksichtigung umliegender  $\chi^2$ -Werte und der möglichen Varianz von  $\chi^2$  dar. Eine symmetrieäquivalente Ebene innerhalb dieses Bereichs ist die  $(\bar{1}\bar{5}9)$ -Ebene. Zeichnet man diese in die Einheitszelle ein, so lässt sich im Ausgangs- und Endzustand an einer bestimmten Position sowohl Ladungsneutralität als auch eine hohe Besetzungsdichte feststellen (Abbildung 11.12 auf Seite 129). Die errechneten Kohärenzlängen lassen sich der *Fullprof*-Ausgabedatei (*.mic*) entnehmen. So wurden für die  $\bar{1}\bar{5}9$ - und annähernd parallele bzw. symmetrieäquivalenten Ebenen eine Kohärenzlänge von ca. 150 nm errechnet, was in der Größenordnung der beobachteten Rissabstände liegt.

Es ist davon auszugehen, dass in dem hier untersuchten System eine Vielzahl von Gleitsystemen existieren und die ermittelte  $(\bar{1}\bar{5}9)$ -Ebene als eine mögliche Gleitebene angesehen werden

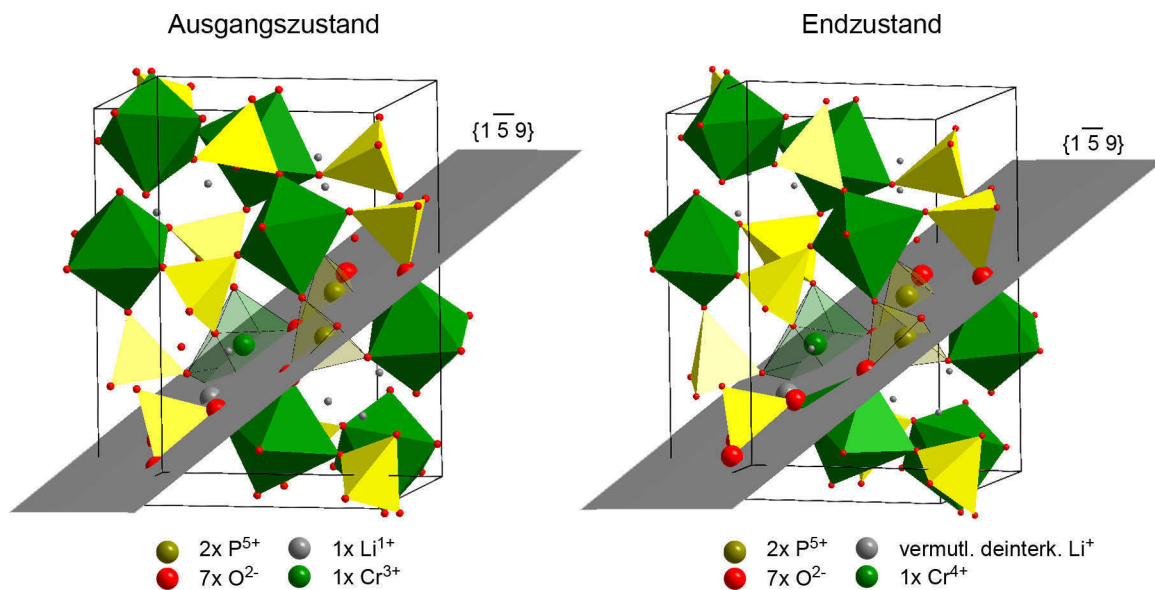
kann. Es wird vermutet, dass die Risse parallel zu der ermittelten Gleitebene verlaufen. Dies könnte man durch TEM-Untersuchungen verifizieren, wie sie bereits von der Arbeitsgruppe um Gabrisch et al. für das Olivin  $\text{LiFePO}_4$  durchgeführt wurden. Mittels Elektronenbeugung identifizierten sie eine (100)-Rissebene, welche im  $\text{LiFePO}_4$ -Kristall eine Ebene mit besonders hoher Besetzungsdichte darstellt [141].



**Abbildung 11.11:** a) Orientierung der Plättchen-Normalvektoren  $\langle hkl \rangle$ : Da der Index  $k$  nach Gleichung 11.8 berechnet wird, enden alle Vektoren beim Verschieben auf den Koordinatenursprung auf der Oberfläche einer Kugel (rote Punkte) b) Güteparameter  $\chi^2$  in Abhängigkeit von der Richtung des Plättchennormalenvektors mit einem Minimum im grünen Bereich (Tabelle 11.6 auf der nächsten Seite). Die Symmetrielemente der zur Struktur gehörenden Laueklasse  $2/m$  sind gekennzeichnet.

**Tabelle 11.6:**  $\chi^2$ -Werte in der Umgebung des grünen Bereichs der Abbildung 11.11 b). Unterstrichene Werte stellen das Minimum dar. Kursiv gedruckte Werte berücksichtigen eine Varianz des  $\chi^2$  von 0,02.

$h/l$	0,80	0,84	0,88	0,92	0,96
0,00	1,039	1,037	1,035	1,037	1,041
0,04	1,037	1,035	1,033	1,034	1,038
0,08	1,038	1,034	1,032	1,031	1,035
0,12	1,036	1,032	<i>1,031</i>	<i>1,03</i>	1,036
0,16	1,035	1,033	<u>1,029</u>	<u>1,029</u>	1,033
0,20	1,034	1,032	<u>1,029</u>	<u>1,029</u>	1,034
0,24	1,035	1,032	<i>1,030</i>	<i>1,030</i>	1,037
0,28	1,037	1,034	<i>1,030</i>	<i>1,031</i>	1,051
0,32	1,036	1,033	1,033	1,032	n.d.



**Abbildung 11.12:** Lage einer möglichen Gleitebene: Auf ihr liegende Atome wurden übermäßig groß und geschnittene Polyeder transparent gezeichnet. Auf der Ebene herrscht Ladungsneutralität.



## Teil V

# Zusammenfassung und Ausblick





# Zusammenfassung

Zum Erreichen der nationalen und globalen Ziele im Bereich der Elektromobilität werden Energiespeicher mit höheren Energie- und Leistungsdichten benötigt. Letzteres kann durch eine Erhöhung der umgesetzten Ladungsmenge und der Entladespannungen erreicht werden. Im viel versprechenden Bereich der Lithiumionenbatterie werden dafür Kathodenmaterialien mit Redoxpotentialen größer als 4,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  benötigt. Deren Weiterentwicklung stellt seit mehr als zehn Jahren einen Forschungsschwerpunkt im Batteriesektor dar.

Ziel dieser Arbeit war es, das LISICON  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  als einen Kandidaten für Hochvoltkathodenmaterialien eingehend zu charakterisieren und dessen Anwendung in Lithiumionenbatterien zu bewerten. Dabei lag der Schwerpunkt auf den strukturellen *in situ* Untersuchungen mittels Synchrotronstrahlung und der Aufdeckung etwaiger limitierender Prozesse.

Für diese Arbeit wurde ein neuer Messplatz an der Synchrotronstrahlungsquelle DESY Hamburg genutzt, dessen Evaluierung und Optimierung für die *in situ* Batteriecharakterisierung den ersten Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit darstellt. Im Teil III werden wichtige Leistungsparameter, wie die zeitliche und instrumentelle Auflösung, der erreichbare  $q$ - bzw.  $2\theta$ -Bereich oder Beiträge zum Diffraktogrammuntergrund quantifiziert. In Abhängigkeit von der Position des 2D-Detektors und von den Integrationstechniken können entweder  $q$ -Bereiche bis zu  $35 \text{ \AA}^{-1}$  oder instrumentelle Auflösungen bis zu  $0,0055 \text{ \AA}^{-1}$  erzielt werden. Hohe  $q$ -Bereiche ermöglichen Messungen an Substanzen mit niedriger Braggreflexdichte. Dagegen sind hohe instrumentelle Auflösungen entscheidend bei Versuchen mit niedersymmetrischen Materialien. Es wird eine Möglichkeit vorgestellt, wie der optimale Detektorabstand nach einer Abschätzung der Braggreflexdichte und der Anzahl zu verfeinernden Strukturparameter ermittelt werden kann. Selbst bei geringen Detektorabständen genügen die instrumentellen Auflösungen für die Verfeinerung von Mikrostruktureffekten, wie der Kristallitgröße. Beispielsweise können bei 1,2 m Detektorabstand immer noch Kristallitgrößen bis zu 400 nm verfeinert werden. Die zeitliche Auflösung und die Zählstatistik hängen sehr stark von den Strahlblenden und von den Integrationstechniken ab. Bei einem maximalen Strahldurchmesser von 1,2 mm und Vollintegration können zeitliche Auflösungen von ca. 130 ms je Diffraktogramm erzielt werden. Bereits ab zirka 2 s Messzeit werden Diffraktogramm mit einer hervorragenden Zählstatistik erreicht, die auch durch längere Belichtungszeiten nicht signifikant verbessert werden kann. Dies ermöglicht völlig neuartige *in situ*-Beugungsexperimente. Messungen mit extrem hohen Entladeströmen, bei welchen der Entladeprozess in weniger als einer Minute abgeschlossen ist oder dynamische Untersuchungen der Strukturantwort auf

einen elektrochemischen Stromimpuls sind nur zwei von zahlreichen neuen Forschungsansätzen. Nicht nur für hochkomplexe Strukturen, wie dem hier untersuchten  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ , bietet der neue Aufbau optimale Messbedingungen.

Der zweite Schwerpunkt der Arbeit stellte die elektrochemische und strukturelle Charakterisierung des Chrom-LISICONs dar. Mittels galvanostatischen Messungen konnten zwei Lade- und ein Entlademaximum zwischen 4,7 V und 4,9 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  nachgewiesen werden. Im Lithiumionenbatteriesektor sind lediglich die Manganspinelle oder die Kobaltphosphatolivine bekannt, welche vergleichbar hohe Potentiale zeigen. Nach dem Umsatz einer oxidativen Ladungsmenge von ca. 90 mAh je Gramm Aktivmaterial beträgt die Coulomb-Effizienz jedoch lediglich 8 %. Eine Limitierung der oxidativen Ladungsmenge auf 60 mAh/g führt zu einem Reversibilitätsanstieg auf 60 %. Eine maximale Coulomb-Effizienz von ca. 80 % wurde bei niedrigeren Temperaturen um den Gefrierpunkt gemessen. Das Material unterliegt somit ausgeprägten irreversiblen Prozessen. Neben strukturellen Änderungen ist eine Elektrolytzerersetzung nicht auszuschließen, wobei eine mittels XPS nachgewiesene Grenzschicht zwischen Kathode und Elektrolyt diesen vor einer übermäßigen Reaktion zu schützen scheint.

Erstmalig ließ sich mittels der Photoelektronenspektroskopie das aktive Redoxpaar  $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$  in Phosphatmatrix nachweisen. Vierwertiges Chrom in Phosphatumgebung ist eine Grundvoraussetzung für die Funktionalität des hier untersuchten Kathodenmaterials. Allerdings scheint dies mit der Bildung von Chrom-Sauerstoff-Doppelbindungen einherzugehen. Sowohl sich gegenläufig entwickelnde transständige Chromsauerstoffabstände als auch die Verringerung der Phosphorbesetzungszahlen sind starke Indizien für diese neuartige oktaedrische Koordination des Chroms. Diese als sehr stabil einzuschätzende Chromylverbindung und eine nachgewiesene stark anisotrope Kontraktion der Einheitszelle werden als Hauptursachen für die relativ geringe De- und Reinterkalierbarkeit von Lithium in die Struktur des hier untersuchten  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  angesehen.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen nach dem Laden zeigten transkristalline Risse im Aktivmaterial. Diese führen zu Kontaktverlust und tragen ebenfalls zur verringerten elektrochemischen Reversibilität bei. Eine Verfeinerung der Mikrostruktur ermöglichte Aussagen über die Orientierung der Risse und über die Lage eines möglichen Gleitsystems.

Insgesamt deckt diese Arbeit zahlreiche neue strukturelle Phänomene im Zusammenhang mit Chrom in Phosphatumgebung auf, deren wissenschaftlicher Nutzen über den Bereich der Batterieforschung hinausgeht. Trotz der aufgedeckten limitierenden Prozesse ist eine Anwendung von  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  als Hochvoltkathodenmaterial prinzipiell vorstellbar. Es bedarf allerdings einer eingehenden Optimierung der Syntheserouten bzw. der Kompositherstellung und einer Weiterentwicklung des Elektrolytsystems hinsichtlich einer Stabilität im Hochvoltbereich.

# Ausblick

Kristallite kleiner als 50 nm in Verbindung mit einer Kohlenstoffbeschichtung könnten die elektrochemische Leistungsfähigkeit des  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  beträchtlich erhöhen. Derartige Maßnahmen verbesserten auch die Re- und Deinterkalierbarkeit in die Struktur des  $\text{LiFePO}_4$ , einem Lithiumübergangsmetallphosphat mit ähnlich geringer elektronischer Leitfähigkeit. Es ist zu prüfen, ob Mikrowellensynthesen [155], Sol-Gel-Reaktionen [156] oder Hydrothermalsynthese [157], welche für die Herstellung nanoskalischen  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  genutzt werden, auf das Cr-LISICON übertragbar sind. Zwar waren erste Versuche, das Material mittels Kugelmühle zu zerkleinern, erfolglos, eine derartige Nachbearbeitung gehört aber zum Standardprozedere bei der Kompositherstellung und sollte auch hier in Erwägung gezogen werden.

Das standardmäßig verwendete Leitsalz  $\text{LiPF}_6$ -Lithiumhexafluorophosphat könnte durch das hochvoltstabile LiBOB-Lithiumbis(oxalato)borat ersetzt werden. Gelöst in üblichen organischen Lösungsmitteln zeigt es eine etwas geringere ionische Leitfähigkeit als das Standardsalz. Allerdings wäre es stabil bis zu 5,75 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}$  [158] und könnte damit ebenfalls zu einer verbesserten elektrochemischen Reversibilität des Cr-LISICONs beitragen.

Für die *in situ*-Strukturcharakterisierung setzt der in dieser Arbeit evaluierte Messplatz P02.1 neue Standards hinsichtlich erreichbaren  $q$ -Bereich und zeitlicher Auflösung mit hervorragender Zählstatistik. Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit wurde der Messplatz bereits für zahlreiche andere Batteriematerialien genutzt. Erste Experimente an neuartigen Konversionsmaterialien zeigten vielversprechende Resultate. *In situ*-PDF-Experimente (*pair distribution function*), welche einen besonders hohen  $q$ -Bereich benötigen und zur Untersuchungen der strukturellen Nahordnung dienen, werden bereits im Rahmen einer anderen Dissertation durchgeführt. Der Messplatz wird stetig weiterentwickelt. Die Evaluierung eines neuen hochauflösenden 10-Kanal-Multidetektors mit Analysatorkristall steht noch aus. Mit diesem könnten instrumentelle Auflösungen von  $\Delta q = 0,00025 \text{ \AA}^{-1}$  erzielt werden, womit er den universellen *in situ*-Aufbau an der P02.1 komplettiert.



# Anhang



# A Anhang

## A.1 Zusatzprogramme zur Weiterverarbeitung der 1D-Diffraktogramme

### Dat-Makro.xlsm

Makro zum Entfernen der ersten vier Zeilen in allen .dat-Dateien:

path first .dat-file:	<input type="text" value="F:\Ordner\insitu_vierzellhalter_00001.dat"/>			<input data-bbox="1300 884 1340 929" type="button" value="..."/>
number of .dat-files:	<input type="text" value="1000"/>	interval:	<input type="text" value="4"/>	<input type="button" value="Start"/>

F:\Ordner \...	
2-Theta Angle (Degrees)	
2227	
0.00	740.44
0.01	541.15
0.02	238.71
...	...

→

0.00	740.44
0.01	541.15
0.02	238.71
...	...

## Matrix.xlsm

Programm zur Erzeugung einer Matrix aus allen .dat-Dateien:

path first .dat-file:	F:\Ordner\insitu_vierzellhalter_00001.dat			...
number of files:	1000	interval:	1	progress:
			0	
START		ABBRUCH		

Erzeugte Matrix mit **interval** = 1:

$2\theta$	1.	2.	3.	4.	5.	6.	...
0,0321	508,9651	608,4892	530,1505	579,5285	524,4522	548,0017	...
0,0392	266,5407	297,1812	223,4665	339,2239	289,4838	269,8186	...
0,0464	224,4415	251,8759	163,9238	231,1564	257,7890	239,8329	...
0,0535	174,3581	266,2470	188,6911	163,8519	274,0119	210,5804	...
0,0606	165,3987	235,0818	210,3154	193,8195	275,1376	171,9348	...
0,0678	191,6018	240,7392	222,7688	257,0208	267,5810	178,2701	...
0,0749	173,6399	232,9899	208,6595	267,0474	233,2056	200,7830	...
0,0821	203,6010	212,1108	171,3073	261,1869	235,7238	200,6020	...
...	...	...	...	...	...	...	...

Erzeugte Matrix mit **interval** = 5:

$2\theta$	1.	6.	11.	16.	21.	26.	...
0,0321	508,9651	548,0017	602,1117	515,5571	496,6852	561,8796	...
0,0392	266,5407	269,8186	337,9530	270,7817	245,0766	387,9233	...
0,0464	224,4415	239,8329	285,6807	221,6786	179,2362	348,6566	...
0,0535	174,3581	210,5804	302,3252	164,6327	118,9542	267,0410	...
0,0606	165,3987	171,9348	286,5178	174,0473	129,8142	250,5086	...
0,0678	191,6018	178,2701	232,9958	157,9166	107,8789	256,7865	...
0,0749	173,6399	200,7830	203,1673	177,1534	91,2222	276,6361	...
0,0821	203,6010	200,6020	262,9209	188,3765	149,7626	261,5776	...
...	...	...	...	...	...	...	...



## A.2 Einkristalldaten zum $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Ausgangszustand

Einkristalldaten gemäß den Untersuchungen von E. Mosymow [46]:

### Gitterparameter, Atompositionen und Auslenkungsparameter

Kristallsystem	Raumgruppe	a [Å]	b [Å]	c [Å]	$\beta$ [°]	V[Å <sup>3</sup> ]
monoklin	P2 <sub>n</sub> 1	8,4520(17)	8,5470(17)	11,872(2)	90,42(3)	857,6(3)

Atom	Wyckov-Symbol	x/a	y/b	z/c	Besetzungszahl
Cr1	4e	0,75190(5)	0,03222(6)	0,88800(4)	1
Cr2	4e	0,24840(5)	0,03347(5)	0,61140(4)	1
P1	4e	1,03585(8)	0,25059(9)	0,99494(6)	1
P2	4e	0,60537(8)	0,38727(9)	0,85285(6)	1
P3	4e	0,10699(8)	0,39072(9)	0,64625(6)	1
O1	4e	0,9353(3)	0,1756(3)	0,90149(19)	1
O2	4e	0,1436(3)	0,5118(3)	0,7394(2)	1
O3	4e	-0,0739(3)	0,3809(3)	0,6352(2)	1
O4	4e	0,4299(3)	0,4162(3)	0,82435(19)	1
O5	4e	0,4433(3)	0,1327(3)	0,5658(2)	1
O6	4e	0,7022(3)	0,5015(3)	0,77909(19)	1
O7	4e	0,1642(3)	0,2284(3)	0,68565(18)	1
O8	4e	0,6353(3)	0,2152(3)	0,82131(19)	1
O9	4e	0,1420(3)	0,0833(3)	0,47432(19)	1
O10	4e	1,1028(3)	0,1349(3)	1,0808(2)	1
O11	4e	1,1759(3)	0,3296(3)	0,9370(2)	1
O12	4e	0,1909(3)	0,4445(3)	0,5423(2)	1
Li1	4e	1,3007(11)	0,2131(11)	0,8248(8)	1
Li2	4e	-0,0709(18)	0,1929(15)	0,7368(10)	1
Li3	4e	0,5759(11)	0,0888(13)	0,6920(8)	1

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>eq.</sub>
Cr1	0,0065(2)	0,0103(2)	0,0095(2)	-0,00147(16)	0,00012(15)	0,00020(16)	0,00875(13)
Cr2	0,0064(2)	0,0070(2)	0,0078(2)	0,00030(15)	0,00017(15)	0,00005(15)	0,00709(13)
P1	0,0070(3)	0,0061(3)	0,0114(3)	0,0004(2)	0,0010(2)	0,0002(2)	0,00819(16)
P2	0,0076(3)	0,0086(3)	0,0070(3)	0,0001(2)	0,0001(2)	0,0018(2)	0,00773(16)
P3	0,0086(3)	0,0078(3)	0,0070(3)	-0,0005(2)	-0,0004(2)	0,0018(2)	0,00783(16)
O1	0,0119(10)	0,0165(11)	0,0125(10)	-0,0028(8)	0,0014(8)	-0,0040(8)	0,0136(4)
O2	0,0296(13)	0,0103(10)	0,0166(11)	-0,0045(9)	-0,0127(10)	0,0046(10)	0,0189(5)
O3	0,0097(9)	0,0132(10)	0,0208(11)	0,0029(9)	0,0002(8)	0,0024(8)	0,0146(4)
O4	0,0086(9)	0,0209(11)	0,0106(10)	-0,0017(8)	-0,0003(7)	0,0057(8)	0,0134(4)
O5	0,0103(9)	0,0128(10)	0,0192(11)	0,0053(9)	-0,0004(8)	-0,0036(8)	0,0141(4)
O6	0,0167(10)	0,0129(10)	0,0109(10)	0,0016(8)	0,0025(8)	-0,0011(8)	0,0135(4)
O7	0,0170(10)	0,0086(9)	0,0102(10)	-0,0001(8)	0,0006(8)	0,0038(8)	0,0119(4)
O8	0,0186(11)	0,0103(10)	0,0160(11)	-0,0031(8)	-0,0064(8)	0,0035(9)	0,0150(4)
O9	0,0162(10)	0,0165(11)	0,0097(10)	0,0030(8)	-0,0027(8)	-0,0026(9)	0,0142(4)
O10	0,0143(10)	0,0182(12)	0,0164(11)	0,0051(9)	0,0019(8)	0,0070(9)	0,0163(5)
O11	0,0124(10)	0,0087(10)	0,0300(13)	0,0015(9)	0,0088(9)	-0,0010(8)	0,0170(5)
O12	0,0216(12)	0,0236(13)	0,0159(11)	0,0076(9)	0,0068(9)	0,0017(10)	0,0203(5)
Li1	0,052(5)	0,036(4)	0,043(5)	-0,006(4)	0,002(4)	0,007(4)	0,044(2)
Li2	0,111(10)	0,062(7)	0,045(6)	0,006(5)	0,006(6)	-0,037(7)	0,073(4)
Li3	0,036(4)	0,064(6)	0,037(5)	-0,001(4)	-0,006(3)	0,005(4)	0,046(2)

# Ausgewählte Abstände im $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ - Einkristall

Atom 1	Atom 2	Symmetrie A2	Abstände [Å]
Cr1	O14	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	1,9170(25)
	O10	2-x, -y, 2-z	1,9181(26)
	O1	x, y, z	1,9816(26)
	O3	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	2,0015(26)
	O8	x, y, z	2,0081(26)
	O6	1,5-x, -0,5+y, 1,5-z	2,0410(24)
Cr2	O9	x, y, z	1,9019(24)
	O5	x, y, z	1,9337(26)
	O11	1,5-x, -0,5+y, 1,5-z	1,9445(26)
	O4	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	1,9683(26)
	O2	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	1,9953(25)
	O7	x, y, z	2,0170(25)
P1	O5	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	1,5246(26)
	O10	x, y, z	1,5259(26)
	O11	x, y, z	1,5304(26)
	O1	x, y, z	1,5330(25)
P2	O9	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	1,4941(24)
	O4	x, y, z	1,5388(26)
	O8	x, y, z	1,5390(27)
	O6	x, y, z	1,5493(26)
P3	O14	x, y, z	1,5000(26)
	O3	x, y, z	1,5358(26)
	O7	x, y, z	1,5408(26)
	O2	x, y, z	1,5442(26)
$\overline{\sigma}$ Cr-O			1.9690(2)
$\sigma$ Cr-O			0.0452(9)
$\overline{\sigma}$ P-O			1.5296(8)
$\sigma$ P-O			0.0168(5)

Ausgewählte atomare Bindungswinkel im  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ - Einkristall

Atom 1	Atom 2	Symmetrie A2	Atom 3	Symmetrie A2	A2-A1-A3 [°]
Cr1	O14	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	O10	2-x, -y, 2-z	93,960(107)
	O14	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	O1	x, y, z	94,260(103)
	O14	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	O3	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	89,508(104)
	O14	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	O8	x, y, z	99,281(101)
	O14	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	O6	1,5-x, -0,5+y, 1,5-z	175,175(100)
	O10	2-x, -y, 2-z	O1	x, y, z	86,880(108)
	O10	2-x, -y, 2-z	O3	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	91,428(107)
	O10	2-x, -y, 2-z	O8	x, y, z	165,418(108)
	O10	2-x, -y, 2-z	O6	1,5-x, -0,5+y, 1,5-z	88,046(103)
	O1	x, y, z	O3	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	175,965(107)
	O1	x, y, z	O8	x, y, z	86,076(104)
	O1	x, y, z	O6	1,5-x, -0,5+y, 1,5-z	90,227(99)
	O3	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	O8	x, y, z	94,748(105)
	O3	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	O6	1,5-x, -0,5+y, 1,5-z	86,053(100)
	O8	x, y, z	O6	1,5-x, -0,5+y, 1,5-z	79,235(96)
Cr2	O9	x, y, z	O5	x, y, z	93,478(107)
	O9	x, y, z	O11	1,5-x, -0,5+y, 1,5-z	95,875(107)
	O9	x, y, z	O4	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	94,995(103)
	O9	x, y, z	O2	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	172,209(102)
	O9	x, y, z	O7	x, y, z	91,31(10)
	O5	x, y, z	O11	1,5-x, -0,5+y, 1,5-z	91,575(108)
	O5	x, y, z	O4	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	171,140(108)
	O5	x, y, z	O2	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	84,498(104)
	O5	x, y, z	O7	x, y, z	93,675(105)
	O11	1,5-x, -0,5+y, 1,5-z	O4	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	84,993(107)
	O11	1,5-x, -0,5+y, 1,5-z	O2	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	91,706(104)
	O11	1,5-x, -0,5+y, 1,5-z	O7	x, y, z	170,830(106)
	O4	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	O2	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	87,437(100)
	O4	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	O7	x, y, z	88,720(102)
	O2	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	O7	x, y, z	81,332(96)
P1	O5	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	O10	x, y, z	104,160(141)
	O5	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	O11	x, y, z	111,159(139)
	O5	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	O1	x, y, z	112,888(136)
	O10	x, y, z	O11	x, y, z	107,572(139)
	O10	x, y, z	O1	x, y, z	114,419(135)
	O11	x, y, z	O1	x, y, z	106,601(140)
P2	O9	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	O4	x, y, z	112,195(135)
	O9	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	O8	x, y, z	111,251(136)
	O9	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	O6	x, y, z	109,443(131)
	O4	x, y, z	O8	x, y, z	105,066(141)
	O4	x, y, z	O6	x, y, z	106,662(138)
	O8	x, y, z	O6	x, y, z	112,100(141)
P3	O14	x, y, z	O3	x, y, z	115,014(141)
	O14	x, y, z	O7	x, y, z	112,115(136)
	O14	x, y, z	O2	x, y, z	106,879(136)
	O3	x, y, z	O7	x, y, z	106,662(140)
	O3	x, y, z	O2	x, y, z	106,972(138)
	O7	x, y, z	O2	x, y, z	108,979(139)
$\overline{\sigma}$ P1-Tetraeder	109,466(6)	$\overline{\sigma}$ P2-Tetraeder	109,452(9)	$\overline{\sigma}$ P3-Tetraeder	109,436(9)
$\sigma$ P1-Tetraeder	3,976(3)	$\sigma$ P2-Tetraeder	2,993(1)	$\sigma$ P3-Tetraeder	3,429(4)
				$\overline{\sigma}$ alle P-Tetraeder	109,452(1)
				$\sigma$ alle P-Tetraeder	3,277(8)

## A.3 Strukturinformationen zum $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Ausgangszustand basierend auf den Synchrotron-Pulverdaten

### Atompositionen und isotroper allgemeiner Auslenkungsparameter

Atom	Wyckov-Symbol	x/a <i>Einkristalldaten zum Vergleich</i>	y/b	z/c	Besetzungszahl
Cr1	4e	0,7524(6) <i>0,75190(5)</i>	0,0327(6) <i>0,03222(6)</i>	0,8874(3) <i>0,88800(4)</i>	1
Cr2	4e	0,2482(6) <i>0,24840(5)</i>	0,0332(6) <i>0,03347(5)</i>	0,6110(3) <i>0,61140(4)</i>	1
P1	4e	1,0356(6) <i>1,03585(8)</i>	0,2494(11) <i>0,25059(9)</i>	0,9948(6) <i>0,99494(6)</i>	1
P2	4e	0,6069(8) <i>0,60537(8)</i>	0,3879(8) <i>0,38727(9)</i>	0,8526(5) <i>0,85285(6)</i>	1
P3	4e	0,1072(8) <i>0,10699(8)</i>	0,3876(9) <i>0,39072(9)</i>	0,6453(5) <i>0,64625(6)</i>	1
O1	4e	0,9326(16) <i>0,9353(3)</i>	0,1736(15) <i>0,1756(3)</i>	0,8993(11) <i>0,90149(19)</i>	1
O2	4e	0,1443(15) <i>0,1436(3)</i>	0,5019(17) <i>0,5118(3)</i>	0,7389(10) <i>0,7394(2)</i>	1
O3	4e	-0,0696(16) <i>-0,0739(3)</i>	0,3823(14) <i>0,3809(3)</i>	0,6356(11) <i>0,6352(2)</i>	1
O4	4e	0,4296(16) <i>0,4299(3)</i>	0,4104(15) <i>0,4162(3)</i>	0,8230(10) <i>0,82435(19)</i>	1
O5	4e	0,4444(14) <i>0,4433(3)</i>	0,1352(14) <i>0,1327(3)</i>	0,5689(10) <i>0,5658(2)</i>	1
O6	4e	0,7007(15) <i>0,7022(3)</i>	0,5047(15) <i>0,5015(3)</i>	0,7810(9) <i>0,77909(19)</i>	1
O7	4e	0,1671(15) <i>0,1642(3)</i>	0,2283(16) <i>0,2284(3)</i>	0,6863(11) <i>0,68565(18)</i>	1
O8	4e	0,6327(14) <i>0,6353(3)</i>	0,2137(17) <i>0,2152(3)</i>	0,8227(11) <i>0,82131(19)</i>	1
O9	4e	0,1412(16) <i>0,1420(3)</i>	0,0824(14) <i>0,0833(3)</i>	0,4739(10) <i>0,47432(19)</i>	1
O10	4e	1,1041(15) <i>1,1028(3)</i>	0,1383(15) <i>0,1349(3)</i>	1,0839(10) <i>1,0808(2)</i>	1
O11	4e	1,1711(14) <i>1,1759(3)</i>	0,3287(14) <i>0,3296(3)</i>	0,9395(11) <i>0,9370(2)</i>	1
O12	4e	0,1971(15) <i>0,1909(3)</i>	0,4487(15) <i>0,4445(3)</i>	0,5396(10) <i>0,5423(2)</i>	1
Li1 <sup>2</sup>	4e	1,3007(11) <i>-0,0709(18)</i>	0,2131(11) <i>0,1929(15)</i>	0,8248(8) <i>0,7368(10)</i>	1
Li2 <sup>2</sup>	4e				1
Li3 <sup>2</sup>	4e	0,5759(11) <i>0,0888(13)</i>	0,0888(13) <i>0,6920(8)</i>		1
			entspricht	$B_{ov}$ $U_{eq.,allg.}$	0,52(5) 0,0066(5)

<sup>2</sup>Die Lithiumlagen wurden für die Pulverdaten nicht verfeinert

Ausgewählte Atomabstände im  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ - Pulver

Atom 1	Atom 2	Symmetrie A2	Abstände im Pulver [Å]	Abstände im Einkristall [Å]	rel. Abweichung Pulver- Einkristall
Cr1	O14	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	1,8771(125)	1,9170(25)	-2,08 %
	O10	2-x, -y, 2-z	1,9287(137)	1,9181(26)	0,55 %
	O1	x, y, z	1,9467(142)	1,9816(26)	-1,76 %
	O8	x, y, z	1,9995(145)	2,0081(26)	-0,43 %
	O3	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	2,0275(139)	2,0015(26)	1,30 %
	O6	1,5-x, -0,5+y, 1,5-z	2,0557(114)	2,0410(24)	0,72 %
Cr2	O9	x, y, z	1,9040(129)	1,9019(24)	0,11 %
	O5	x, y, z	1,9429(129)	1,9337(26)	0,48 %
	O11	1,5-x, -0,5+y, 1,5-z	1,9718(131)	1,9445(26)	1,40 %
	O4	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	1,9985(140)	1,9683(26)	1,53 %
	O2	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	2,0130(127)	1,9953(25)	0,89 %
	O7	x, y, z	2,0152(143)	2,0170(25)	-0,09 %
P1	O11	x, y, z	1,4882(138)	1,5304(26)	-2,76 %
	O10	x, y, z	1,5325(146)	1,5259(26)	0,43 %
	O5	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	1,5337(142)	1,5246(26)	0,60 %
	O1	x, y, z	1,5654(149)	1,5330(25)	2,11 %
P2	O9	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	1,4893(133)	1,4941(24)	-0,32 %
	O6	x, y, z	1,5359(138)	1,5493(26)	-0,87 %
	O8	x, y, z	1,5469(159)	1,5390(27)	0,51 %
	O4	x, y, z	1,5493(150)	1,5388(26)	0,68 %
P3	O3	x, y, z	1,4992(151)	1,5358(26)	-2,38 %
	O2	x, y, z	1,5113(147)	1,5442(26)	-2,13 %
	O7	x, y, z	1,5313(154)	1,5408(26)	-0,62 %
	O14	x, y, z	1,5622(138)	1,5000(26)	4,15 %
		$\bar{x}$ Cr-O	1,9733(9)	1,9690(2)	0,22 %
		$\sigma$ Cr-O	0,0539(8)	0,0452(9)	19,25 %
		$\bar{x}$ P-O	1,5287(8)	1,5296(8)	-0,05 %
		$\sigma$ P-O	0,0264(7)	0,0168(5)	57,1 %

Ausgewählte atomare Bindungswinkel im  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ - Pulver

Atom 1	Atom 2	Symmetrie A2	Atom 3	Symmetrie A3	A2,A1,A3 im Pulver [°]	A2,A1,A3 im Ein- kristall [°]	rel. Abw. Pulver- Einkristall
Cr1	O14	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	O10	2-x, -y, 2-z	93,142(562)	93,960(107)	-0,87%
	O14	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	O1	x, y, z	94,472(580)	94,260(103)	0,23%
	O14	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	O8	x, y, z	100,112(561)	99,281(101)	0,84%
	O14	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	O3	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	89,340(562)	89,508(104)	-0,19%
	O14	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	O6	1,5-x, -0,5+y, 1,5-z	176,262(517)	175,175(100)	0,62%
	O10	2-x, -y, 2-z	O1	x, y, z	88,002(580)	86,880(108)	1,29%
	O10	2-x, -y, 2-z	O8	x, y, z	166,070(608)	165,418(108)	0,39%
	O10	2-x, -y, 2-z	O3	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	91,209(558)	91,428(107)	-0,24%
	O10	2-x, -y, 2-z	O6	1,5-x, -0,5+y, 1,5-z	87,600(524)	88,046(103)	-0,51%
	O1	x, y, z	O8	x, y, z	86,718(564)	86,076(104)	0,75%
	O1	x, y, z	O3	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	176,143(607)	175,965(107)	0,10%
	O1	x, y, z	O6	1,5-x, -0,5+y, 1,5-z	89,214(548)	90,227(99)	-1,12%
	O8	x, y, z	O3	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	93,196(550)	94,748(105)	-1,64%
	O8	x, y, z	O6	1,5-x, -0,5+y, 1,5-z	79,451(529)	79,235(96)	0,27%
	O3	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	O6	1,5-x, -0,5+y, 1,5-z	86,981(537)	86,053(100)	1,08%
Cr2	O9	x, y, z	O5	x, y, z	94,709(567)	93,478(107)	1,32%
	O9	x, y, z	O11	1,5-x, -0,5+y, 1,5-z	95,687(559)	95,875(107)	-0,20%
	O9	x, y, z	O4	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	95,586(543)	94,995(103)	0,62%
	O9	x, y, z	O2	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	174,492(550)	172,209(102)	1,33%
	O9	x, y, z	O7	x, y, z	92,037(542)	91,31(10)	0,80%
	O5	x, y, z	O11	1,5-x, -0,5+y, 1,5-z	91,242(539)	91,575(108)	-0,36%
	O5	x, y, z	O4	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	169,394(586)	171,140(108)	-1,02%
	O5	x, y, z	O2	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	84,644(530)	84,498(104)	0,17%
	O5	x, y, z	O7	x, y, z	92,100(542)	93,675(105)	-1,68%
	O11	1,5-x, -0,5+y, 1,5-z	O4	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	85,209(536)	84,993(107)	0,25%
	O11	1,5-x, -0,5+y, 1,5-z	O2	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	89,797(566)	91,706(104)	-2,08%
	O11	1,5-x, -0,5+y, 1,5-z	O7	x, y, z	171,304(587)	170,830(106)	0,28%
	O4	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	O2	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	85,352(538)	87,437(100)	-2,38%
	O4	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	O7	x, y, z	90,079(558)	88,720(102)	1,53%
	O2	0,5-x, -0,5+y, 1,5-z	O7	x, y, z	82,528(562)	81,332(96)	1,47%
P1	O11	x, y, z	O10	x, y, z	107,384(817)	107,572(139)	-0,17%
	O11	x, y, z	O5	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	110,615(738)	111,159(139)	-0,49%
	O11	x, y, z	O1	x, y, z	107,151(761)	106,601(140)	0,52%
	O10	x, y, z	O5	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	101,044(764)	104,160(141)	-2,99%
	O10	x, y, z	O1	x, y, z	116,693(771)	114,419(135)	1,99%
P2	O5	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	O1	x, y, z	113,743(811)	112,888(136)	0,76%
	O9	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	O6	x, y, z	109,086(718)	109,443(131)	-0,33%
	O9	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	O8	x, y, z	111,064(780)	111,251(136)	-0,17%
	O9	0,5+x, 0,5-y, 0,5+z	O4	x, y, z	112,312(782)	112,195(135)	0,10%
	O6	x, y, z	O8	x, y, z	115,125(821)	112,100(141)	2,70%
	O6	x, y, z	O4	x, y, z	107,239(785)	106,662(138)	0,54%
P3	O8	x, y, z	O4	x, y, z	101,846(760)	105,066(141)	-3,06%
	O3	x, y, z	O2	x, y, z	106,117(794)	106,972(138)	-0,80%
	O3	x, y, z	O7	x, y, z	108,958(798)	106,662(140)	2,15%
	O3	x, y, z	O14	x, y, z	116,047(804)	115,014(141)	0,90%
	O2	x, y, z	O7	x, y, z	105,948(868)	108,979(139)	-2,78%
	O2	x, y, z	O14	x, y, z	105,977(730)	106,879(136)	-0,84%
$\bar{\sigma}$ P1-Tetraeder	O7	x, y, z	O14	x, y, z	113,028(793)	112,115(136)	0,81%
$\bar{\sigma}$ P1-Tetraeder	109,439(1)	109,466(6)	-0,03%	$\bar{\sigma}$ P3-Tetraeder	109,346(6)	109,436(9)	-0,08%
$\sigma$ P1-Tetraeder	5,521(9)	3,976(3)	38,87%	$\sigma$ P3-Tetraeder	4,287(9)	3,429(4)	25,04%
$\bar{\sigma}$ P2-Tetraeder				$\bar{\sigma}$ alle P-Tetraeder	109,410(6)	109,452(1)	-0,04%
				$\sigma$ alle P-Tetraeder	4,539(2)	3,277(8)	38,48%
$\sigma$ P2-Tetraeder	109,446(1)	109,452(9)	-0,01%				
	4,600(9)	2,993(1)	53,72%				

## A.4 Fehlerabschätzung der ermittelten interatomaren Abstände

Es ist von einer Gaußschen Fehlerfortpflanzung auszugehen. Außerdem können die Unsicherheiten der Gitterparameter vernachlässigt werden, da deren Standardabweichungen lediglich bei 0,0004 Å liegen.

$$s_{d(A-B)} = \sqrt{\left(\left|\frac{\delta d}{\delta x'_{A,abs}}\right| \cdot s_{x'_{A,abs}}\right)^2 + \left(\left|\frac{\delta d}{\delta x'_{B,abs}}\right| \cdot s_{x'_{B,abs}}\right)^2 + \dots + \left(\left|\frac{\delta d}{\delta z'_{A,abs}}\right| \cdot s_{z'_{A,abs}}\right)^2} \quad (\text{A.1})$$

$$s_{d(A-B)} = \frac{1}{2d(A-B)} \cdot \sqrt{\left(\left|2x'_{A,abs} - 2x'_{B,abs}\right| \cdot s_{x'_{A,abs}}\right)^2 + \dots + \left(\left|2z'_{B,abs} - 2z'_{A,abs}\right| \cdot s_{z'_{B,abs}}\right)^2} \quad (\text{A.2})$$

Exemplarisch wurde die Unsicherheit des Cr2-O5-Abstands nach der Verfeinerung 3c\_588 mit folgenden Werten ermittelt:

Gitterparameter		
<i>a</i>	8,421 Å	
<i>b</i>	8,486 Å	
<i>c</i>	11,670 Å	
$\beta$	90,32 °	
Atompositionen	Cr2	O5
<i>x<sub>rel</sub></i>	0,25109	0,41109
<i>y<sub>rel</sub></i>	0,03194	0,13324
<i>z<sub>rel</sub></i>	0,61319	0,54496
<i>s<sub>x,rel</sub></i>	0,00153	0,00372
<i>s<sub>y,rel</sub></i>	0,00191	0,0033
<i>s<sub>z,rel</sub></i>	0,00105	0,00303
<i>d</i> (Cr2 – O5)	1,787 Å	
<i>s<sub>d</sub></i> (Cr2–O5)	<b>0,034 Å</b>	





# Literaturverzeichnis

- [1] Bundesregierung Deutschland (Mai 2010): Etablierung der Nationalen Plattform Elektromobilität; URL (28.06.2013) :  
<http://www.bmwi.de/DE/Presse/pressemitteilungen,did=340772.html>.
- [2] Bundesregierung Deutschland (Juni 2011): Das Energiekonzept der Bundesregierung 2010 und die Energiewende 2011; URL (28.06.2013):  
[http://www.bmu.de/fileadmin/bmu-import/files/pdfs/allgemein/application/pdf/energiekonzept\\_bundesregierung.pdf](http://www.bmu.de/fileadmin/bmu-import/files/pdfs/allgemein/application/pdf/energiekonzept_bundesregierung.pdf).
- [3] Winter, M. Winter, M.: LIB2015 (2011); URL (28.06.2013): <http://www.lib2015.de>.
- [4] D’Yvoire, F., Pintard-Scrépel, M., Bretey, E., de la Rochère, M. *Solid State Ionics*, 9-10 (1983):851–857.
- [5] Amalraj, S. F., Aurbach, D. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15 (2011)(5):877–890.
- [6] Günther, H., Pinkwart, K., Ripp, C., Schiller, C. In J. Besenhard (Herausgeber) *Handbook of Battery Materials*, Kapitel 1, S. 610. Wiley-VCH, 1. Auflage (1999).
- [7] Whittingham, M. S. *Science (New York, N.Y.)*, 192 (1976)(4244):1126–1127.
- [8] Nagaura, T., Tozawa, K. In H. Shimotake (Herausgeber) *Progress in Batteries and Solar Cells*, S. 209. JEC Press, 9 Auflage (1990).
- [9] Armand, M., Tarascon, J.-M. *Nature*, 451 (2008)(7179):652–657.
- [10] Goodenough, J. B., Park, K.-S. *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2013)(4):1167–1176.
- [11] Whittingham, M. S. *Proceedings of the IEEE*, 100 (2012):1518–1534.
- [12] Bhaskar, A., Bramnik, N. N., Trots, D. M., Fuess, H., Ehrenberg, H. *Journal of Power Sources*, 217 (2012):464–469.
- [13] Thackeray, M. *Progress in Solid State Chemistry*, 25 (1997)(97):3–4.
- [14] Aurbach, D., Markovsky, B., Talyossef, Y., Salitra, G., Kim, H.-J., Choi, S. *Journal of Power Sources*, 162 (2006)(2):780–789.

- [15] Edström, K., Gustafsson, T., Thomas, J. *Electrochimica Acta*, 50 (2004)(2-3):397–403.
- [16] Hautier, G., Jain, A., Ong, S., Kang, B. *Chemistry of Materials*, 23 (2011):3495–3508.
- [17] Aurbach, D., Ein-Eli, Y., Chusid, O., Carmeli, Y. *Journal of Electrochemical Society*, 141 (1994)(3):603–611.
- [18] Broadhead, J., Kuo, H. C. In D. Linden, T. B. Reddy (Herausgeber) *Handbook of Batteries*, Kapitel 2, S. 1200. McGraw-Hill Professional, 1. Auflage (2001).
- [19] Rui, X., Ding, N., Liu, J., Li, C., Chen, C. *Electrochimica Acta*, 55 (2010)(7):2384–2390.
- [20] Macdonald, J. R., Johnson, W. B. In B. Evgenij, J. R. Macdonald (Herausgeber) *Impedance Spectroscopy - Theory, Experiment and Applications*, Kapitel 1, S. 616. John Wiley and Sons, 2. Auflage (2005).
- [21] Bragg, W. L., Bragg, W. H. *Proceedings of the Royal Society A*, 89 (1913):248.
- [22] Friedrich, W., Knipping, P., von Laue, M. *Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der K. B. Akademie der Wissenschaften zu München*, Heft II (1912):303–322.
- [23] von Laue, M. *Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der K. B. Akademie der Wissenschaften zu München*, Heft II (1912):363–373.
- [24] Massa, W. In *Kristallstrukturbestimmung*, Kapitel 5, S. 25–42. Teubner Verlag, 6. Auflage (2009).
- [25] Young, R. In *The Rietveld Method*, Kapitel 1, S. 1 ff. Oxford University Press, 1. Auflage (1993).
- [26] Maslen, E. N., Fox, A. G., O’Keefe, M. A. In *International Tables for Crystallography C*, Kapitel 6.1.1.3, S. 548 ff. Wiley-Blackwell, 2. Auflage (1999).
- [27] Trueblood, K. N., Bürgi, H. B., Burzlaff, H., Dunitz, J. D., Gramaccioni, C. M., Schulz, H. H., Shmueli, U., Abrahams, S. C. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, 52 (1996)(5):770–781.
- [28] Fischer, R. X., Tillmanns, E. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 44 (1988)(4):775–776.
- [29] Creagh, D. C., Hubbell, J. H. In *International Tables for Crystallography C*, Kapitel 4.2.4, S. 220 ff. Wiley-Blackwell, 2. Auflage (1999).
- [30] Dreele R., Suchomel M., Brian H.: Compute X-ray absorption; URL (21.02.2013): <http://11bm.xray.aps.anl.gov/absorb/absorb.php>.

- [31] Rodríguez-Carvajal, J. *Physica B: Condensed Matter*, 192 (1993):55–69.
- [32] Rietveld, H. M. *Acta Crystallographica*, 22 (1967)(1):151–152.
- [33] Rietveld, H. M. *Journal of Applied Crystallography*, 2 (1969)(2):65–71.
- [34] Hill, R. In R. Young (Herausgeber) *The Rietveld Method*, Kapitel 5, S. 61–101. Oxford University Press, 1. Auflage (1993).
- [35] Balzar, D., Popović, S. *Journal of Applied Crystallography*, 29 (1996)(1):16–23.
- [36] Balzar, D. In R. Snyder, J. Fiala, H. Bunge (Herausgeber) *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction*, Kapitel 7, S. 94–126. Oxford University Press, 1. Auflage (1999).
- [37] Snyder, R. In R. Young (Herausgeber) *The Rietveld Method*, S. 111–131. Oxford University Press (1993).
- [38] Thompson, P., Cox, D., Hastings, J. *Journal of Applied Crystallography*, (1987):79–83.
- [39] Caglioti, G., Paoletti, A., Ricci, F. P. *Nuclear Instruments*, 3 (1958):223–228.
- [40] Scherrer, P. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, 2 (1918):98–100.
- [41] Stokes, A., Wilson, A. *Proceedings of the Physical Society*, 56 (1944):174–181.
- [42] Langford, J. I., Wilson, A. *Journal of Applied Crystallography*, 11 (1978):102–113.
- [43] Prince, E. In R. Young (Herausgeber) *The Rietveld Method*, Kapitel 3, S. 43–54. Oxford University Press, 1. Auflage (2002).
- [44] Genkina, E., Maximov, B., Sigaryov, S. *Materials Science Forum*, 76 (1991):41–44.
- [45] Mosymow, E. *Untersuchung zur Synthese und Strukturchemie von polynären Lithium-Übergangsmetallphosphaten*. Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn (2009).
- [46] Mosymow, E., Glaum, R. *in Bearbeitung*. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn (2013).
- [47] Herklotz, M., Scheiba, F., Mosymow, E., Glaum, R., Hinterstein, M., Oswald, S., Ehrenberg, H., Eckert, J. *in Bearbeitung*, (2013).
- [48] Bykov, A., Chirkin, A., Demyanets, L., Doronin, S. *Solid State Ionics*, 38 (1990):31–52.
- [49] Massa, W. In *Kristallstrukturbestimmung*, Kapitel 6.7, S. 59–92. Teubner Verlag, 6. Auflage (2009).

- [50] Massa, W. In *Kristallstrukturbestimmung*, Kapitel 10, S. 168–189. Teubner Verlag, 6. Auflage (2009).
- [51] Brandenburg, K., Berndt, M. *Journal of Applied Crystallography*, 32 (1999):1028–1029.
- [52] Patoux, S., Wurma, C., Morcrette, M., Rousseb, G., Masquelier, C. *Journal of Power Sources*, 119-121 (2003):278–284.
- [53] Wang, C., Hong, J. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10 (2007)(3):A65–A69.
- [54] Inaguma, Y., Lique, C., Itoh, M. *Solid State Communications*, 86 (1993)(10):689–693.
- [55] Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., Goodenough, J. B. *Journal of The Electrochemical Society*, 144 (1997)(4):1188–1194.
- [56] Pan, A., Choi, D., Zhang, J.-G., Liang, S., Cao, G., Nie, Z., Arey, B. W., Liu, J. *Journal of Power Sources*, 196 (2011)(7):3646–3649.
- [57] Padhi, A., Nanjundaswamy, K., Masquelier, C., Okada, S., Goodenough, J. *Journal of The Electrochemical Society*, 144 (1997)(5):1609.
- [58] Aatiq, A., Ménétrier, M., Croguennec, L., Suard, E., Delmas, C. *Journal of Materials Chemistry*, 12 (2002)(10):2971–2978.
- [59] Masquelier, C., Padhi, A., Nanjundaswamy, K., Goodenough, J. *Journal of Solid State Chemistry*, 135 (1998)(2):228–234.
- [60] Saidi, M. Y., Barker, J., Huang, H., Swoyer, J. L., Adamson, G. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5 (2002)(7):A149.
- [61] Yin, S.-C., Grondey, H., Strobel, P., Huang, H., Nazar, L. F. *Journal of the American Chemical Society*, 125 (2003)(2):326–327.
- [62] Yin, S., Grondey, H., Strobel, P. *Journal of the American Chemical Society*, 2 (2003)(11):10402–10411.
- [63] Manickam, M. *Electrochimica Acta*, 48 (2003)(8):957–963.
- [64] Oswald, S., Nikolowski, K., Ehrenberg, H. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 393 (2009)(8):1871–1877.
- [65] Reimer, L. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer Verlag, 2. Auflage (1998).
- [66] Dahn, J., Py, M., Haering, R. *Canadian Journal of Physics*, 60 (1982)(3):307–313.

- [67] Marino, C., Boulet, L., Gaveau, P., Fraisse, B., Monconduit, L. *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012)(42):22713.
- [68] Cho, W., Song, J. H., Kim, J.-H., Jeong, G., Lee, E. Y., Kim, Y.-J. *Journal of Applied Electrochemistry*, 42 (2012)(11):909–915.
- [69] Shui, M., Zheng, W., Shu, J., Wang, Q., Gao, S., Xu, D., Chen, L., Feng, L., Ren, Y. *Materials Research Bulletin*, 47 (2012)(9):2455–2459.
- [70] Ronci, F. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3 (1999)(4):174.
- [71] Rossi Albertini, V., Perfetti, P., Ronci, F., Reale, P., Scrosati, B. *Applied Physics Letters*, 79 (2001)(1):27.
- [72] Chen, Y.-C., Chen, J.-M., Hsu, C.-H., Lee, J.-J., Lin, T.-C., Yeh, J.-W., Shih, H. C. *Journal of Power Sources*, 195 (2010)(19):6867–6872.
- [73] Kao, Y.-H., Tang, M., Meethong, N., Bai, J., Carter, W. C., Chiang, Y.-M. *Chemistry of Materials*, 22 (2010)(21):5845–5855.
- [74] Cabana, J., Johnson, C. S., Yang, X.-Q., Chung, K.-Y., Yoon, W.-S., Kang, S.-H., Thackeray, M. M., Grey, C. P. *Journal of Materials Research*, 25 (2011)(08):1601–1616.
- [75] Hong, J., Wang, F., Wang, X., Graetz, J. *Journal of Power Sources*, 196 (2011)(7):3659–3663.
- [76] Shin, H. C., Nam, K. W., Chang, W. Y., Cho, B. W., Yoon, W.-S., Yang, X.-Q., Chung, K. Y. *Electrochimica Acta*, 56 (2011)(3):1182–1189.
- [77] Rosciano, F., Holzapfel, M., Kaiser, H., Scheifele, W., Ruch, P., Hahn, M., Kötz, R., Novák, P. *Journal of Synchrotron Radiation*, 14 (2007)(6):487–491.
- [78] Godbole, V., Colin, J.-F., Novák, P. *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (2011)(9):A1005–A1010.
- [79] Sasaki, T., Godbole, V., Takeuchi, Y., Ukyo, Y., Novák, P. *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (2011)(11):A1214–A1219.
- [80] Maher, K., Edström, K., Saadoune, I., Gustafsson, T., Mansori, M. *Journal of Power Sources*, 196 (2011)(5):2819–2825.
- [81] Conry, T., Mehta, A., Cabana, J., Doeff, M. *Chemistry of Materials*, 24 (2012):3307–3317.
- [82] Misra, S., Liu, N., Nelson, J., Hong, S. S., Cui, Y., Toney, M. F. *ACS nano*, 6 (2012)(6):5465–5473.

- [83] Ronci, F., Reale, P., Scrosati, B. *The Journal of Physical Chemistry*, (2002):3082–3086.
- [84] Nikolowski, K., Baehtz, C., Bramnik, N. N., Ehrenberg, H. *Journal of Applied Crystallography*, 38 (2005)(5):851–853.
- [85] Bramnik, N. N., Nikolowski, K., Trots, D. M., Ehrenberg, H. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11 (2008)(6):A89–A93.
- [86] Gross, T., Buhrmester, T., Bramnik, K., Bramnik, N., Nikolowski, K., Baehtz, C., Ehrenberg, H., Fuess, H. *Solid State Ionics*, 176 (2005)(13-14):1193–1199.
- [87] Mikhailova, D., Bramnik, N. *Chemistry of Materials*, (2011):3429–3441.
- [88] Mikhailova, D., Sarapulova, A., Voss, A., Thomas, A., Oswald, S., Gruner, W., Trots, D. M., Bramnik, N. N., Ehrenberg, H. *Chemistry of Materials*, 22 (2010)(10):3165–3173.
- [89] Bramnik, N. N., Bramnik, K. G., Nikolowski, K., Hinterstein, M., Baehtz, C., Ehrenberg, H. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (2005)(8):A379–A381.
- [90] Parzych, G., Mikhailova, D., Oswald, S., Eckert, J., Ehrenberg, H. *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (2011)(8):A898–A904.
- [91] Whittingham, M. S. In A. Ginley, D. Cahen (Herausgeber) *Fundamentals of Materials for Energy and Environmental Sustainability*, S. 608–623. Cambridge University Press (2011).
- [92] Antonuk, L. E., Yorkston, J., Huang, W., Siewerdsen, J. H., Boudry, J. M., El-Mohri, Y., Marx, M. V. *RadioGraphics*, 15 (1995)(3):993–1000.
- [93] Chupas, P. J., Chapman, K. W., Lee, P. L. *Journal of Applied Crystallography*, 40 (2007)(3):463–470.
- [94] Arnold, H., Bartl, H., Fuess, H., Ihringer, J., Kosten, K., Löchner, U., Pennartz, P. U., Prandl, W., Wroblewski, T. *Review of Scientific Instruments*, 60 (1989)(7):2380–2381.
- [95] Pennartz, P. U., Löchner, U., Fuess, H., Wroblewski, T. *Journal of Applied Crystallography*, 25 (1992)(5):571–577.
- [96] Löchner, U., Pennartz, P. U., Miehe, G., Fuess, H. *Zeitschrift für Kristallographie*, 204 (1993)(1):1–41.
- [97] Knapp, M., Baehtz, C., Ehrenberg, H., Fuess, H. *Journal of Synchrotron Radiation*, 11 (2004)(4):328–334.

- [98] Knapp, M., Joco, V., Baecht, C., Brecht, H., Berghaeuser, A., Ehrenberg, H., von Seggern, H., Fuess, H. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 521 (2004)(2-3):565–570.
- [99] Dinnebier, R. E., Ibberson, R. M., Ehrenberg, H., Jansen, M. *Journal of Solid State Chemistry*, 163 (2002)(1):332–339.
- [100] Herzberg, O., Ehrenberg, H., Kitchin, S. J., Harris, K. D., Epple, M. *Journal of Solid State Chemistry*, 156 (2001)(1):61–67.
- [101] Theissmann, R., Ehrenberg, H., Weitzel, H., Fuess, H. *Journal of Materials Science*, 7 (2002):4431–4436.
- [102] García-Martín, S., Alario-Franco, M. A., Ehrenberg, H., Rodríguez-Carvajal, J., Amador, U. *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004)(11):3587–3596.
- [103] Lorenz, G., Neder, R. B., Marxreiter, J., Frey, F., Schneider, J. *Journal of Applied Crystallography*, 26 (1993)(5):632–635.
- [104] Mikhailova, D., Ehrenberg, H., Miehe, G., Trots, D., Hess, C., Schneider, R., Fuess, H. *Journal of Solid State Chemistry*, 181 (2008)(1):190–198.
- [105] Narayanan, N., Mikhailova, D., Senyshyn, A., Trots, D., Laskowski, R., Blaha, P., Schwarz, K., Fuess, H., Ehrenberg, H. *Physical Review B*, 82 (2010)(2):1–12.
- [106] Trots, D. M., Senyshyn, A., Mikhailova, D., Knapp, M., Baecht, C., Hoelzel, M., Fuess, H. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19 (2007).
- [107] Ihringer, J., Kuster, A. *Journal of Applied Crystallography*, 26 (1993):135–137.
- [108] Ehrenberg, H., Dincer, I., Elmali, A., Elerman, Y., Fuess, H. *Solid State Communications*, 124 (2002):429–432.
- [109] Ehrenberg, H., Pauly, H., Knapp, M., Gröbner, J., Mirkovic, D. *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004)(1):227–230.
- [110] Gierlotka, S., Palosz, B. F., Pielaszek, R., Stelmakh, S., Doyle, S., Wroblewski, T. *Materials Science Forum*, 278-281 (1998):106–109.
- [111] Attfield, J. *Nature*, 343 (1990):46–49.
- [112] Ehrenberg, H., Knapp, M., Hartmann, T., Fuess, H., Wroblewski, T. *Journal of Applied Crystallography*, 33 (2000)(3):953–957.
- [113] Hinterstein, M. *Mikrostrukturanalyse von Piezokeramiken mit Hilfe von Neutronen- und Synchrotronstrahlung*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2010).

- [114] Reszat, J., Glazounov, A., Hoffmann, M. *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (2001):1349–1352.
- [115] Pundt, A., Dornheim, M., Guerdane, M., Teichler, H., Ehrenberg, H., Reetz, M., Jisrawi, N. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular and Optical Physics*, 19 (2002)(3):333–337.
- [116] Baecht, C., Buhrmester, T., Bramnik, N., Nikolowski, K., Ehrenberg, H. *Solid State Ionics*, 176 (2005)(17-18):1647–1652.
- [117] Bramnik, N., Nikolowski, K. *Chemistry of Materials*, 19 (2007)(4):908–915.
- [118] Wei, Y., Ehrenberg, H., Bramnik, N., Nikolowski, K., Baecht, C., Fuess, H. *Solid State Ionics*, 178 (2007)(3-4):253–257.
- [119] Balewski, K., Brefeld, W., Decking, W., Drube, W., Franz, H., Gehrke, R. *Hasylab Annual Report DESY Hamburg*, (2003):1–9.
- [120] Hammersley, A. *ESRF Internal Report*, ESRF97HA02 (1997).
- [121] Hammersley, A., Svensson, S., Thompson, A. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 346 (1994)(1-2):312–321.
- [122] Hammersley, A. *High Pressure Research: An International Journal*, 14 (1996):235–248.
- [123] Yavuz, N. K., Ehrenberg, H. *in Bearbeitung*. Dissertation, Universität KIT - Karlsruher Institut für Technologie (2015).
- [124] Yabuuchi, N., Yoshii, K., Myung, S.-T., Nakai, I., Komaba, S. *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011)(12):4404–19.
- [125] Vad, T., Hinterstein, M., Berghäuser, A., Knapp, M., Eckert, J., Ehrenberg, H. *to be submitted in Journal of Synchrotron Radiation*, (2013).
- [126] Fransson, L., Eriksson, T., Edström, K., Gustafsson, T., Thomas, J. O. *Journal of Power Sources*, 101 (2001)(1):1–9.
- [127] Smith, a. J., Dahn, H. M., Burns, J. C., Dahn, J. R. *Journal of The Electrochemical Society*, 159 (2012)(6):A705–A710.
- [128] Oswald, S., Thoss, F., Herklotz, M., Nikolowski, K., Scheiba, F., Eckert, J. *in Bearbeitung*, (2013).
- [129] Allen, G. C., Tucker, P. M. *Inorganica Chimica Acta*, 16 (1976):41–45.
- [130] Allen, G. C., Curtis, M. T., Hooper, A. J., Tucker, P. M. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1973)(16):1675–1683.



- [131] Rosseinsky, D. R., Muthakia, G. K., Honeybourne, C. L., Ewen, R. J. *Interface*, 90 (1995):88–90.
- [132] Hamrin, K., Johansson, G., Gelius, U. *Physica*, 1 (1970):277–280.
- [133] Eriksson, T. *LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a Li-Ion Battery Cathode*. Dissertation, Uppsala University (2001).
- [134] Watson, I., Connor, J. *Thin Solid Films*, 201 (1991):337–349.
- [135] Gresch, R., Müller-Warmuth, W., Dutz, H. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 34 (1979)(1):127–136.
- [136] Hollemann, F. A. In *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Kapitel XIV, S. 762. Gruyter, 101. Auflage (1995).
- [137] Yavuz, N. K., Herklotz, M., Hashem, A. M., Abuzeid, H. M., Schwarz, B., Ehrenberg, H., Alain, M., Julien, C. M. *Electrochimica Acta*, 113 (2013):313–321.
- [138] Hu, Y., Zhao, X., Suo, Z. *Journal of Materials Research*, 25 (2011)(06):1007–1010.
- [139] Saravanan, K., Reddy, M. V., Balaya, P., Gong, H., Chowdari, B. V. R., Vittal, J. J. *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009)(5):605–610.
- [140] Hayner, C. M., Zhao, X., Kung, H. H. *Annual Review of Chemical and Biomolecular engineering*, 3 (2012):445–471.
- [141] Gabrisch, H., Wilcox, J., Doeff, M. M. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11 (2008)(3):A25–A29.
- [142] Schnabel, A., Glaum, R. *Untersuchungen zur Synthese nano-skaliger Lithium-Übergangsmetall-Phosphate (in Bearbeitung)*. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.
- [143] Ivashkevich, L. S., Selevich, K. a., Lesnikovich, A. I., Selevich, A. F. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 63 (2007)(3):i70–i72.
- [144] Hull, A. *Physical Review*, X (1917)(6):661–697.
- [145] Kirik, S., Solovyov, L. *ICDD*, Datenbank (2004).
- [146] Cooper, A. S. *Acta Crystallographica*, 15 (1962)(6):578–582.
- [147] Yin, S., Strobel, P., Grondey, H., Nazar, L. *Chemistry of Materials*, 2 (2004)(7):1456–1465.
- [148] Snyder, K. *Phasenbestand und Gleichgewichtsbeziehungen in den quaternären Systemen Li / M / P / O (M = FeII, CoII, NiII, CuII und CuI)*. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn (2013).

- [149] Hammer, E. *Neue polynäre Phosphate des zweiwertigen Chroms und eine neue Modifikation von Chrom (II)-orthosphat*. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn (2012).
- [150] Yoon, J., Muhammad, S., Jang, D., Sivakumar, N., Kim, J., Jang, W.-H., Lee, Y.-S., Park, Y.-U., Kang, K., Yoon, W.-S. *Journal of Alloys and Compounds*, 569 (2013):76–81.
- [151] Nikolowski, K. *In situ Strukturuntersuchungen an  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$  als Kathodenmaterial für Lithiumionenbatterien*. Dissertation, Technischen Universität Darmstadt (2007).
- [152] Schindler, M., Hawthorne, F., Baur, W. *Chemistry of Materials*, (2000)(8):1248–1259.
- [153] Hollemann, F. A. In *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Kapitel XXVII, S. 1449. Gruyter, 101. Auflage (1995).
- [154] Williamson, G., Hall, W. *Acta Metallurgica*, 1 (1953)(1):22–31.
- [155] Yang, G., Liu, H., Ji, H., Chen, Z., Jiang, X. *Journal of Power Sources*, 195 (2010)(16):5374–5378.
- [156] Li, Y., Zhou, Z., Ren, M., Gao, X., Yan, J. *Electrochimica Acta*, 51 (2006)(28):6498–6502.
- [157] Liu, H., Cheng, C., Huang, X., Li, J. *Electrochimica Acta*, 55 (2010)(28):8461–8465.
- [158] Gores, H. J., Barthel, J., Zugmann, S., Moosbauer, D., Amereller, M., Hartl, R., Maurer, A. In C. Daniel, J. Besenhard (Herausgeber) *Handbook of Battery Materials*, Kapitel 17, S. 525–626. Wiley-VCH, 2 Auflage (2011).

# Publikationsliste

## Veröffentlichungen in Zeitschriften:

- Herklotz M., Scheiba F., Hinterstein M., Nikolowski K., Knapp M., Dippel A.-C., Giebeler L., Eckert J., Ehrenberg H.: *Advances in in situ powder diffraction of battery materials – a case study of the new beamline P02.1 at DESY Hamburg*, Journal of Applied Crystallography 46 (2013), 1117-1127
- Wadewitz D., Gruner W., Herklotz M., Klose M., Giebeler L., Voß A., Thomas J., Gemming T., Eckert J., Ehrenberg H.: *Investigation of Copper-Cobalt-Oxides as Model Systems for Composite Interactions in Conversion-Type Electrodes for Lithium-Ion Batteries*, Journal of The Electrochemical Society 160 (2013), A1333-A1339
- Pinkert K., Giebeler L., Herklotz M., Oswald S., Thomas J., Meier A., Borchardt L., Kaskel S., Ehrenberg H., Eckert J.: *Functionalised porous nanocomposites: a multi-disciplinary approach to investigate designed structures for supercapacitor applications*, Journal of Materials Chemistry A 1 (2013) Nr. 5, S. 4904-4910
- Glaum R.; Gerber K.; Schulz-Dobrick M., Herklotz M., Scheiba F., Ehrenberg H.: *Synthesis, structures and properties of the new lithium cobalt(II) phosphate  $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$* , Journal of Solid State Chemistry 188 (2012), S. 26-31
- Yavuz N., Herklotz M., Hashem A., Abuzeid H., Schwarz B., Ehrenberg H., Mauger A., Julien C. M.: *Synthesis, structural, magnetic and electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  prepared by a sol-gel method using table sugar as chelating agent*, im Druck (Electrochimica Acta)
- Snyder K., Raguz, B., Hoffbauer W., Glaum R., Ehrenberg H., Herklotz M.: *Lithium Copper(I) Orthophosphates:  $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ : Synthesis, Crystal Structures and Electrochemical Properties*, eingereicht in Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
- Oswald S., Thoss F., Herklotz M., Nikolowski K., Scheiba F., Eckert J.: *Challenges in binding energy referencing of XPS measurement for Li-based materials*, in Vorbereitung
- Herklotz M., Scheiba F., Mosymow E., Glaum R., Ehrenberg H., Eckert J.: *Oxidation of trivalent chromium in a phosphate matrix:  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  as cathode material in lithium ion batteries*, in Vorbereitung

**Patentbeteiligungen:**

- Schulz-Dobrick M., Hibst H., Lampert J. K., Glaum R., Ehrenberg H., Gerber K., Herklotz M., Scheiba F.: *Electrode material and use thereof for production of electrochemical cells*, BASF, November 2011, US 20110284806
- Schulz-Dobrick M., Lerch M., Ehrenberg H., Nakhal S., Koch J., Scheiba F., Herklotz M.: *Electrode material and use thereof for production of electrochemical cells*, BASF, September 2011, US 20110227001

**Konferenzbeiträge:**

- Herklotz, M., Scheiba F., Hinterstien M., Giebeler L., Dippel A.-C., Ehrenberg H., Eckert J.: *In operando studies on battery materials - capabilities of the beamline P02.1 and recent results*, Workshop „Structural and in situ materials science at Beamline P02.1 at PETRA III“, DESY Hamburg, September 2013, eingeladener Vortrag
- Herklotz M., Scheiba F., Hinterstein M., Mosymow E., Glaum R., Oswald S., Eckert J., Ehrenberg H.: *In situ Battery Characterization using Synchrotron Radiation – How to observe structural phenomena in a matter of seconds while a battery is cycled simultaneously?*, MRS Spring Meeting San Francisco, Kalifornien, USA, April 2013, Vortrag J5.02
- Herklotz M., Scheiba F., Hinterstein M., Nikolowski K., Knapp M., Dippel A.-C., Giebeler L., Eckert J., Ehrenberg H.: *A high time resolved and flexible synchrotron powder diffraction setup for the in situ structural investigation of electrode materials in rechargeable batteries*, DGK-Konferenz Freiberg, März 2013, Vortrag MS17-T02
- Herklotz M., Scheiba F., Hinterstein M., Nikolowski K., Knapp M., Dippel A.-C., Giebeler L., Eckert J., Ehrenberg H.: *Advances in in situ powder diffraction of battery materials – a case study of the new beamline P02.1 at DESY Hamburg*, Röntgen-Ångström-Cluster Workshop DESY Hamburg, März 2013, Poster
- Herklotz M., Scheiba F., Mosymow E., Glaum R., Eckert J., Schulz-Dobrick M., Braun C., Ehrenberg H.: *Oxidation of trivalent chromium in a phosphat matrix*, LIBD Arca-chon, Frankreich, 2011, Poster

# Danksagung

Herzlichen Dank gilt

**Prof. Dr. Helmut Ehrenberg**, für das entgegengebrachte Vertrauen bei meiner Anstellung als Doktorand am IFW-Dresden und für das Überlassen des sehr interessanten Themas,

**Prof. Dr.-Ing. Jürgen Eckert**, für die Begutachtung der Arbeit und für die sehr guten Rahmenbedingungen am Institut für Komplexe Materialien,

**Dr. Frieder Scheiba**, für die Betreuung der gesamten Arbeit und für die vielen wertvollen Hinweise und Denkanstöße,

**Dr. Manuel Hinterstein** und **Dr. Ann-Christin Dippel**, ohne deren Hilfe die Experimente am Synchrotron Hamburg nicht hätten durchgeführt werden können,

**Dr. Steffen Oswald**, für die Durchführung der XPS-Untersuchungen und den damit verbundenen vielen nützlichen Diskussionen,

**Dr. Lars Giebeler**, für die stetige zeitintensive Bereitschaft fachlichen Fragen gemeinsam nachzugehen,

**Dr.-Ing. Franziska Thoss, Katja Pinkert, Markus Klose** und **Martin Zier** für die angenehmen Jahre im „Doktorandenbüro“, für die schöne gemeinsame Zeit bei Konferenzen und Ausflügen, aber auch für die vielen hilfreichen fachlichen Diskussionen und nicht zuletzt für den Zusammenhalt der „Batteriegruppe“,

**Nilufer Yavuz, Anne-Katrin Adler** und **Jonas Weiß** für deren bedingungslose Geduld und Ausdauer bei zahlreichen ermüdenden Nachtschichten an der Beamline B2 in Hamburg,

**Andrea Voß, Anne Voidel, Ronny Buckan** und der gesamten Arbeitsgruppe für die immer sehr gute und zuverlässige Zusammenarbeit.

Ganz besonders möchte ich Franziska für die Liebe, für die tägliche garantierte Portion Freude und für den unschätzbar großen Beistand danken.

Schließlich gilt meinen Eltern, meinen Geschwistern, meinen Mitbewohnern und all meinen Freunden ein besonderer Dank, dass sie mich über all die Jahre ausdauernd unterstützt, mir besonders in den Tiefen mit viel Rat und Tat zur Seite gestanden und stets dafür Sorge getragen haben, den nötigen Ausgleich zum Anfertigen dieser Arbeit zu finden.